I. Über das sogenannte Diazoguanidin.

II. Über den Zustand gelöster Stoffe auf Grund von Verteilungsversuchen.

Inaugural-Dissertation,

verfasst und der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl bayer. Julius Maximilians Universität Würzburg

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

am 25. Juni 1901

von

August Vagt
aus Bremen.

Mit 7 Figuren im Text.

Leipzig
Wilhelm Engelmann
1901.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549805_0124

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. A. Hantzsch im chemischen Laboratorium der Universität Würzburg ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. **A. Hantzsch**

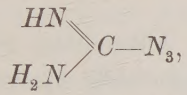
spreche ich auch an dieser Stelle für die mir bei Ausführung vorliegender Arbeit gewährte Unterstützung, sowie für das mir stets in so reichem Masse bewiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank aus.

I.

Über das sogenannte Diazoguanidin.

Allgemeiner Teil.

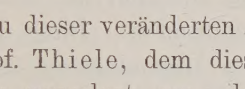
Die vorliegende Untersuchung erbringt den Nachweis, dass die Salze des sogenannten Diazoguanidins vielmehr Salze des Carbamidimidazids,



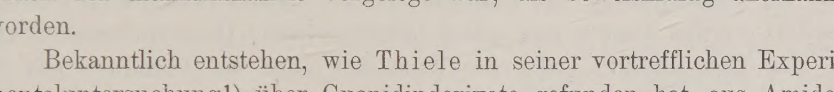
sind.

Die Gründe, welche zu dieser veränderten Auffassung geführt haben, sind auch von Herrn Prof. Thiele, dem diese Arbeit vor der Publikation zur Kenntnisnahme vorgelegt war, als beweiskräftig anerkannt worden.

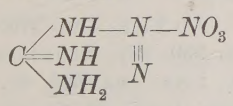
Bekanntlich entstehen, wie Thiele in seiner vortrefflichen Experimentaluntersuchung[1]) über Guanidinderivate gefunden hat, aus Amidoguanidin durch salpetrige Säure Salze von der Zusammensetzung $CN_5H_3.HX$, die von Thiele als Diazoguanidinsalze



angesehen werden und durch eine echte Diazotierung entstehen sollen[2]):



ganz analog der Bildung der Diazobenzolsalze aus Anilinsalzen. Diese Formel müsste jetzt, nachdem nachgewiesen ist, dass den Säuresalzen des Diazobenzols die Diazoniumformel zukommt, auch wohl in die Formel des Guanidindiazoniumnitrats



---

[1]) Lieb. Ann. **270**, 1.

[2]) Loc. cit.

umgeändert werden, was auch mit Thieles später geäusserten Ansichten[1]) übereinstimmt.

In jedem Falle aber würde diese Verbindung das einzige bis jetzt bekannte rein aliphatische Diazosalz darstellen. Verschiedene gewichtige Gründe lassen aber Zweifel aufkommen, ob hier wirklich eine echte Diazoverbindung vorliegt.

Thiele selbst sagt über die Eigenschaften des Nitrats[2]): „Im Gegensatze zu anderen Diazoverbindungen zersetzt es sich weder in wässriger Lösung, noch im festen Zustande; in kleineren Mengen lässt sich die Lösung sogar auf dem Wasserbade ohne Zersetzung eindampfen. Durch Schlag oder Reibung ist es nicht zur Explosion zu bringen; auch beim Erhitzen detoniert es nicht, sondern verpufft nur mit grosser, orangegelber Flamme."

Man kann aus Thieles Abhandlung selbst noch folgendes hinzufügen: Das sogenannte Diazoguanidin spaltet beim Kochen mit Wasser oder Alkohol niemals Diazostickstoff ab, sondern lässt sich selbst aus heissem Alkohol umkrystallisieren. Diese grosse Beständigkeit wäre selbst für ein aromatisches Diazoniumsalz auffallend, noch mehr aber für ein Diazoniumsalz der Fettreihe, da ein solches bekanntlich niemals isoliert werden konnte und selbst heterocyklische Diazoniumsalze, z. B. in der Thiazolreihe[3]), oder des Triazols[4]), oder des Caffeïns[5]) nur in Form ihrer höchst zersetzlichen Lösungen vorübergehend nachweisbar sind.

Ferner kuppeln die sogenannten Guanidindiazoniumsalze mit Aminen und Phenolen nicht, wie dies selbst die heterocyklischen Diazoniumsalze thun. Und obgleich die Nichtkuppelungsfähigkeit gewisser fetter Diazokörper durchaus nicht immer als ein Grund gegen ihre Diazonatur angesehen wird[6]), so bedeutet dies doch wohl von dem Standpunkte Thieles aus, der die Nichtkuppelungsfähigkeit des sogenannten Nitramids als Grund gegen dessen Auffassung als Diazokörper $HO.N:N.OH$[7]) anführte, einen gewissen Widerspruch, dass das sogenannte Diazoguanidin, welches auch nicht kuppelt, dennoch eine Diazoverbindung sein soll. Thiele sucht dieses abweichende Verhalten allerdings darauf zurückzuführen, dass „unter den entsprechenden Bedingungen innere Diazoamidokondensationen eintreten"[7]).

---

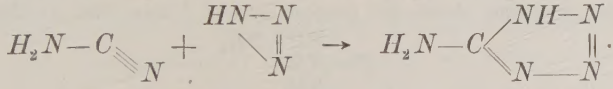
[1]) Lieb. Ann. **303**, 61. [2]) Lieb. Ann. **270**, 47.
[3]) Wohmann, Lieb. Ann. **259**, 277; Schatzmann, Lieb. Ann. **261**, 8.
[4]) Thiele und Manchot, Lieb. Ann. **303**, 40.
[5]) Gomberg, Americ. chem. Journ. **23**, 51—69.
[6]) Z. B. Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1709.
[7]) Lieb. Ann. **296**, 104. [8]) Lieb. Ann. **270**, 48.

Endlich ist noch ein nicht unwichtiger Unterschied zu erwähnen, der Thiele allerdings beim Erscheinen seiner Arbeit noch nicht bekannt sein konnte: Im Gegensatze zu allen Benzoldiazoniumsalzen, welche stets neutral reagieren und nicht merklich hydrolytisch gespalten sind, auch wenn sie negative Substituenten enthalten, reagiert selbst das sorgfältigst gereinigte sogenannte Diazoguanidinnitrat deutlich sauer und ist zufolge der Leitfähigkeitsbestimmungen sehr erheblich hydrolysiert, trotzdem doch der Guanidinrest sicher viel positiver ist, als z. B. der des Tribrombenzols oder Nitrobenzols.

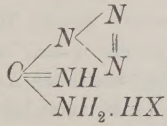
Danach trägt also die ursprüngliche Thielesche Formel dem Verhalten des Salzes nicht Rechnung, da dasselbe — mit Ausnahme der weiter unten zu besprechenden Überführung durch Cyankalium in das Diazoguanidincyanid — durchaus keine Analogien mit Diazoniumsalzen aufweist.

Dieser auffällige Mangel an allen typischen Diazoreaktionen gab Hantzsch und Smythe[1]) Veranlassung zu einer neuen Untersuchung des sogenannten Diazoguanidins, deren Ergebnisse kurz folgende sind.

Diazoguanidinsalze, mit Ätznatron versetzt, liefern niemals, wie alle echten Diazoniumsalze, eine basische Substanz von der Natur der Diazoniumhydrate; auch mit überschüssigem Ätznatron erhält man niemals ein den Diazotaten entsprechendes Salz. Dagegen entsteht aus 1 Mol Diazoguanidinnitrat + 1 Mol Natron eine nicht alkalisch reagierende Substanz, die durch mehr Natron selbst bei 0° momentan in Cyanamid und Stickstoffwasserstoff gespalten wird, ohne Ätznatronzusatz aber ziemlich rasch in Amidotetrazol übergeht. Ferner wurde hierbei eine für die Chemie der Stickstoffverbindungen nicht unwichtige Synthese des Amidotetrazols entdeckt: Cyanamid und Stickstoffwasserstoff addieren sich in wässeriger Lösung langsam zu Amidotetrazol. Der N_3-Ring der Stickstoffwasserstoffsäure bildet also mit einem Stickstoff- und dem Kohlenstoffatom des Cyanamids den Fünfring des Amidotetrazols:



Durch meine im Anschluss an Smythes unvollendete Arbeit fortgesetzten Untersuchungen ist folgendes festgestellt: Die sog. Diazoguanidinsalze sind nichts anderes als Salze des Carbamidimidazids:



[1]) Dissertation Würzburg 1899.

sie entsprechen also einer Formel, die Thiele dem von ihm angenommenen hypothetischen Zersetzungsprodukte seiner Diazoguanidinsalze zuschreibt[1]). Mit dieser Formel sind Bildung, Verhalten und Zersetzung dieser Salze so leicht und einwandsfrei zu erklären, dass es eigentlich auffällig erscheint, dass diese Formel nicht von Thiele wenigstens diskutiert worden ist, umsomehr, als Thiele das Carbamidimidazid als intermediäres Zersetzungsprodukt annehmen muss, um die Bildung von Cyanamid und Stickstoffwasserstoff erklären zu können.

Der einzige Grund, der in Thieles Arbeit für die Diazoformel angeführt wird, kann in dem Satze gefunden werden: „Das Diazoguanidin muss noch die offene Kette $NH—N{=}N—$ enthalten, weil es entweder in Stickstoffwasserstoffsäure, also einen Körper mit drei ringförmig gebundenen Stickstoffatomen, oder in eine neue Säure CN_5H_3 übergeführt werden kann, in welcher ein Ring aus vier Stickstoff- und einem Kohlenstoffatom angenommen werden muss“[2]).

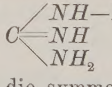
Dieser Grund wird aber schon deshalb hinfällig, weil die ursprüngliche Thielesche Formel mit der offenen Kette $NH—N{=}N—$ jetzt wohl auch von Thiele in die Diazoniumformel umgeändert werden wird, welche die offene Kette von drei Stickstoffatomen nicht mehr enthält; vor allem beweist aber die obige neue Synthese, des Amidotetrazols aus Cyanamid und Stickstoffwasserstoffsäure, dass sich der N_3-Ring der Stickstoffwasserstoffsäure leicht öffnen, bezw. zu einer Ringschliessung verwenden lässt, so dass danach Amidotetrazol auch aus einem Derivat der Stickstoffwasserstoffsäure hervorgehen kann, ebensogut wie aus einer offenen Kette von drei Stickstoffatomen[3]).

Das sog. Diazoguanidin gehört also als Carbamidimidazid zu der grossen Klasse der von Curtius entdeckten Azide, von denen es nur

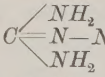
---

[1]) Lieb. Ann. **270**, 10. [2]) Loc. cit.

[3]) Bei dieser Gelegenheit sei auch erwähnt, dass die Bildung des Carbamidimidazids zwar bequemer durch die unsymmetrische Formel des Amidoguanidins:

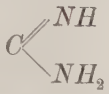


formuliert werden kann, als durch die symmetrische:



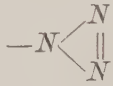
dass aber in derartigen Reaktionen ein Beweis für die asymmetrische Struktur des Amidoguanidins nicht gefunden werden kann, da die leichte Bildung des Amidotetrazols aus Carbamidimidazid zeigt, wie leicht Atomverschiebungen und neue Atombindungen bei Stickstoffderivaten (z. B. auch bei den Diazoverbindungen) eintreten können.

in durchaus erklärlicher Weise, nämlich infolge des Vorhandenseins der basischen Amidingruppe:

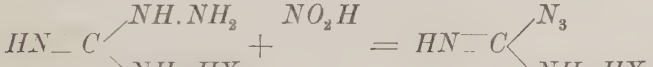


durch seine Fähigkeit, Salze zu bilden, abweicht; doch gleicht es in diesem Punkte dem von Thiele kürzlich entdeckten salzsauren Guanidinkarbonsäureazid[1]). Auch die Unbeständigkeit des freien Azids erklärt sich leicht: einmal zeigt das freie Azid grosse Tendenz, sich zu Amidotetrazol zu isomerisieren, andererseits ist auch schon das Amidoguanidin, aus dem ja das Carbamidimidazid nach Thiele entsteht, kaum im freien Zustande beständig.

Die Entstehung ist die aller Azide nach Curtius: nicht eine Amidogruppe des Amidoguanidins wird durch die salpetrige Säure diazotiert, sondern die Gruppe $NH—NH_2$ wird in den Ring:



verwandelt:



Auch die Spaltung verläuft wie bei den Säureaziden: das freie Carbamidimidazid spaltet durch Natronlauge oder verdünnte Säuren wie alle analogen Azide, z. B. das des Harnstoffs, das Carbaminsäureazid, den N_3-Ring als Stickstoffwasserstoff ab. Überhaupt ergiebt sich aus meinen Versuchen eine vollkommene Analogie zwischen dem Carbamidimidazid und dem Carbaminsäureazid[2]), die im experimentellen Teile durchgeführt werden wird. Dieselbe zeigt sich namentlich im folgenden:

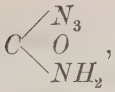
Nach Thiele spaltet sich bekanntlich das sogenannte Diazoguanidin durch Ätznatron intramolekular in Cyanamid und Stickstoffwasserstoff, also abweichend von den echten Säureaziden, welche Hydroxylverbindungen, d. i. echte Säuren erzeugen:

$$N_3X + NaOH = N_3H + XONa,$$

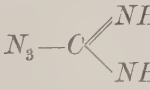
scheinbar abweichend aber vor allem vom Carbaminsäureazid,

[1]) Thiele und Uhlfelder, Lieb. Ann. **303**, 112.

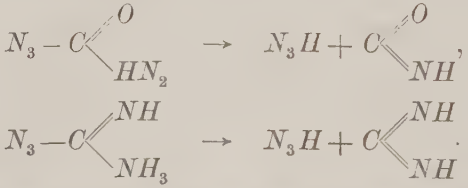
[2]) Thiele und Stange, Lieb. Ann. **283**, 37; Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 32; Curtius und Heidenreich, Journal f. prakt. Chemie (2) **52**, 467.



da dasselbe durch Natronlauge unter Mitwirkung des Wassers in Kohlensäure, Ammoniak und Stickstoffwasserstoff zu zerfallen scheint. Vielleicht dürfte Thiele auch durch diese scheinbar isoliert dastehende Zersetzung des Guanidinderivats gegen die Azidformel:

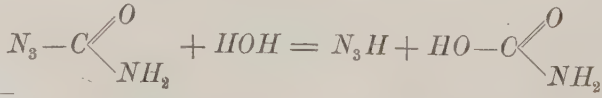


eingenommen worden sein. Allein thatsächlich ist die Spaltung der letzteren Verbindung in Cyanamid und Stickstoffwasserstoff ganz analog der Spaltung des Carbaminsäureazids, denn es liess sich nachweisen, dass dieses Azid primär in Cyansäure und Stickstoffwasserstoffsäure zerfällt, so dass sich die Spaltung bei beiden Aziden ganz analog, und zwar in einfachster Weise so formulieren lässt, dass ein *H*-Atom an die N_3-Gruppe geht, während der Rest primär Carbimid (tautomer mit Cyansäure), bezw. Carbodiimid (tautomer mit Cyanamid) bildet:



In Übereinstimmung hiermit erwies sich das angebliche Carbaminsäureazidsilber Thieles, $N_3—CO—NAg_2$ [1]), dessen Existenz schon wegen des Vorhandenseins der sonst niemals beobachteten Gruppe $—CO—NAg_2$ verdächtig erscheinen musste, thatsächlich als ein Gemisch aus Stickstoffsilber und cyansaurem Silber ($N_3Ag + CO : NAg$), ganz analog wie Thiele selbst den aus sogenanntem Diazoguanidinnitrat unter ähnlichen Bedingungen ausfallenden Niederschlag von der empirischen Zusammensetzung CN_5Ag_3 als ein Gemisch aus Cyanamidsilber und Stickstoffsilber ($CN_2Ag_2 + N_3Ag$) erkannt hatte [2]).

Eine Spaltung des Carbaminsäureazids und des sog. Diazoguanidins unter Mitwirkung von Wasser nach den Gleichungen:



[1]) Lieb. Ann. **283**, 39.

[2]) Auch die Ansicht von Smythe, dass unter gewissen Bedingungen eine wirkliche Verbindung CN_5Ag_3 entstehe, hat sich nicht bestätigt.

$$N_3-C\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix} + HOH = N_3H + HO-C\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix} \rightarrow O=C\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix},$$

findet primär niemals statt, denn die Zusammensetzung der bei gewöhnlicher Temperatur erzeugten Silberfällungen entspricht genau den Formeln CN_4OAg_2, bezw. CN_5Ag_3, was nicht der Fall sein könnte, wenn die Reaktion teilweise nach einer der beiden letzten Gleichungen verliefe. Erst sekundär entsteht unter Einwirkung des Wassers aus Cyansäure Kohlensäure und Ammoniak, aus Cyanamid Harnstoff.

Die Analogie der beiden Azide zeigt sich ferner durch ihre Synthesen, von der Stickstoffwasserstoffsäure ausgehend. Carbaminsäureazid bildet sich, wie ich fand, direkt aus Stickstoffwasserstoff und Cyansäure:

$$CO=NH + N_3H = CO\begin{matrix}N_3\\NH_2\end{matrix}.$$

Bedenkt man nun, dass sich, wie ebenfalls nachgewiesen werden konnte, freies Carbamidimidazid ziemlich rasch zu Amidotetrazol isomerisiert, so wird bei der von Smythe gefundenen Synthese des Amidotetrazols aus Stickstoffwasserstoff und Cyanamid auch analog der obigen Bildung des Carbaminsäureazids zuerst Carbamidimidazid und aus diesem erst sekundär Amidotetrazol entstehen:

$$HN=C=NH + N_3H \rightarrow HN=C\begin{matrix}N_3\\NH_2\end{matrix} \rightarrow H_2N-C\begin{matrix}NH-N\\\|\\N-N\end{matrix}.$$

Der ganze Unterschied der beiden Reaktionen beruht nur darin, dass sich — aus vorläufig nicht ermittelter Ursache — das Carbaminsäureazid nicht zu Oxytetrazol isomerisiert.

Die Bildung von Amidotetrazol aus dem System (1 Mol Carbamidimidazidnitrat + 1 Mol Ätznatron) könnte nach Obigem zwar eine indirekte sein, also durch Wiedervereinigung des primär gebildeten Cyanamids und Stickstoffwasserstoffs erfolgen. Da sich diese letztere Synthese aber ziemlich langsam, die Bildung von Amidotetrazol aus obigem System aber sehr rasch vollzieht, so steht es fest, was auch durch Leitfähigkeitsversuche bestätigt wird, dass freies Carbamidimidazid, bei Abwesenheit des spaltend wirkenden Ätznatrons, sich direkt zu Amidotetrazol isomerisiert:

$$H_2N-C\begin{matrix}N-N\\NH\,N\end{matrix} \rightarrow H_2N-C\begin{matrix}N-\!\!-N\\NH-N\end{matrix},$$

womit auch die Thielesche, experimentell bequemste Darstellungsweise

des Amidotetrazols: Kochen des Carbamidimidazidnitrats mit Karbonaten oder Acetaten, übereinstimmt.

Nur eine Reaktion schien entschieden zu Gunsten der Diazoformel zu sprechen: die Überführung des sog. Diazoguanidinnitrats durch Cyankalium in das Diazoguanidincyanid[1]). Diese Reaktion ist aber nicht von Thiele zur Stütze seiner Diazoformel benutzt worden, da er sie erst später, und zwar nach Entdeckung der Diazobenzolcyanide durch Hantzsch und Schulze[2]) publiziert hat, die scheinbar analog aus Benzoldiazoniumsalzen und Cyankalium entstehen. Obgleich Thiele dies nicht erwähnt und auch die Arbeit von Hantzsch und Schulze nicht citiert, so ist doch die Analogie des Verhaltens der Diazobenzolcyanide und des Diazoguanidincyanids ausserordentlich gross, so dass man sicher beiden analoge, und zwar echte Diazoformeln zuschreiben muss:

$$Ar—N{=}N—CN, \qquad \begin{matrix} & NH \\ H_2N & \end{matrix}\!\!>\!C—NH—N{=}N—CN,$$

Man könnte deshalb auch annehmen, dass die Bildung analog verliefe, dass sich also in beiden Fällen Diazoniumsalze:

$$\begin{matrix} R—N—X \\ \| \\ N \end{matrix}$$

in azoähnliche Diazocyanide umwandelten, wodurch die Thielesche Diazoformel besonders gestützt erscheinen würde.

Die Lösung dieses Widerspruchs — also das den Diazobenzolsalzen scheinbar analoge Verhalten des sog. Diazoguanidins gegen Cyankalium einerseits und seine in allen anderen Punkten abweichenden Eigenschaften andererseits — ist endlich durch den Nachweis geglückt, dass diese Cyankaliumreaktion durchaus nicht allein für Diazoniumsalze charakteristisch ist, sondern dass sie merkwürdigerweise auch manchen echten Aziden zukommt, und zwar gerade dem Carbaminsäureazid $CO\cdot NH_2\cdot N_3$, welches von allen Aziden dem Carbamidimidazid am nächsten verwandt ist. Dieses Azid liefert, allerdings weniger glatt, durch Cyankalium ebenfalls eine echte fette Diazoverbindung, das Diazoharnstoffcyanid, oder besser — nach der neuen Nomenklatur — Harnstoffazocyanid:

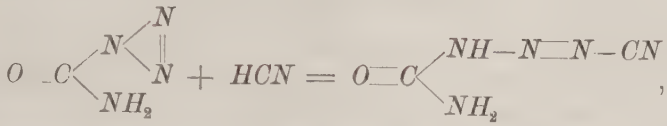
$$\begin{matrix} & NH—N & \\ C & O & \\ & NH_2 & \end{matrix}\!\!>\!N—CN \;,$$

[1]) Lieb. Ann. **305**, 64. 69.

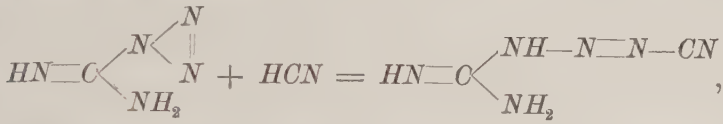
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 666ff.

welches dem Diazoguanidincyanid, resp. Guanidinazocyanid äusserst ähnlich ist.

Wenn man nun hier eine Aufspaltung des Azidringes durch Cyankalium annehmen muss:



so verschwindet der obige Widerspruch: das sog. Diazoguanidin wird auch als Carbamidimidazid in das echte Guanidinazocyanid übergehen können nach der Gleichung:



womit die einzige wirkliche Stütze der Thieleschen Diazoformel dahinfällt.

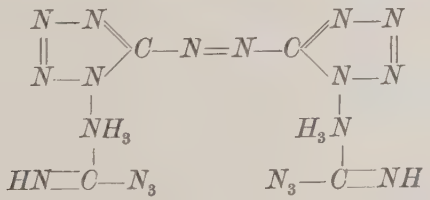
Schliesslich sei noch erwähnt, dass ich vor Entdeckung der letzterwähnten Reaktion den bis dahin vorhandenen, oben entwickelten und nunmehr erledigten Widerspruch durch Annahme einer dritten Formel für das sog. Diazoguanidinnitrat zu lösen suchte, die an sich, namentlich weil sie die glatte Spaltung in Cyanamid und Stickstoffwasserstoffsäure leicht erklärt, nicht von der Hand zu weisen war.

Da bekanntlich Salze des Cyanamids mit zwei Mol. Säure, z. B. $CN \cdot NH_2 \cdot 2\,HCl$, dargestellt worden sind, so hätte das sog. Diazoguanidinnitrat vielleicht ein Doppelsalz des Cyanamids mit je einem Mol Stickstoffwasserstoffsäure und Salpetersäure, also eine Verbindung nach der Formel:

$$CN—NH_2 \cdot N_3H \cdot HNO_3$$

sein können. Jedoch belehrte der Misserfolg synthetischer Versuche in dieser Richtung bald von der Unrichtigkeit dieser Auffassung.

Zu bemerken ist noch, dass auf Grund dieser Untersuchungen auch Formel und Name des Thieleschen Azotetrazoldiazoguanidins umzuändern ist. Diese salzähnliche Verbindung ist als Azotetrazolcarbamidimidazid zu bezeichnen und dementsprechend zu formulieren:



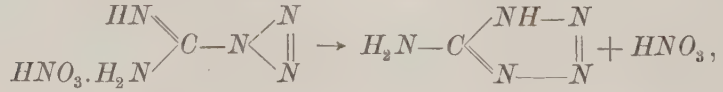
sie enthält also auch nicht eine doppelte Kette von sieben Stickstoffatomen [1]).

Experimenteller Teil.

Bei der folgenden Zusammenstellung der Reaktionen des Carbamidimidazids ist besonders auf die weitgehende Analogie dieses Azids mit dem Carbaminsäureazid, einer Verbindung, der ohne Zweifel die Azidformel zukommt, Rücksicht genommen; es sind deshalb in den einzelnen Unterabteilungen die Eigenschaften der beiden Azide nebeneinander gestellt. Ein wesentlicher, aber durch die Formel direkt erklärlicher Unterschied besteht nur darin, dass zwar das Carbamidimidazid wegen der Anwesenheit der Amidingruppe, nicht aber das Carbaminsäureazid mit Säuren Salze zu bilden vermag.

Zersetzung des Carbamidimidazidnitrats durch Wasser und verdünnte Säuren.

Das nach Thieles Vorschrift dargestellte Salz reagiert stets sauer gegen Lackmus, was Thiele merkwürdigerweise nicht erwähnt; auch durch noch so häufiges Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol ist es niemals von neutraler Reaktion zu erhalten. Dementsprechend ist es in wässeriger Lösung merklich hydrolysiert; es zersetzt sich aber in der Lösung ziemlich rasch, vielleicht unter Freiwerden von Salpetersäure durch Bildung von Amidotetrazol:



wie die Zunahme der Leitfähigkeit der bei 25° gemessenen Lösung zeigte. So ergab z. B. eine Lösung des möglichst reinen Salzes nach Versuchen von Herrn Dr. Schümann folgende Werte:

$T = 25°$	sofort	nach 20 Minuten	nach 22 Stunden
μ bei v_{1024}	114·16	116·12	159·0

Deshalb wurden zur Schätzung des Umfanges der Hydrolyse aus dem Leitfähigkeitszuwachs von $v_{32} \rightarrow v_{1024}$ die beiden Lösungen frisch bereitet und sofort gemessen. Es ergab sich bei zwei Proben von verschiedener Darstellung:

1. μ bei v_{32}: 92·6, μ bei v_{1024}: 114·1, $\Delta_{1024-32}$ 21·5,
2. μ bei v_{32}: 91·6, μ bei v_{1024}: 108·7, $\Delta_{1024-32}$ 17·1.

[1]) Lieb. Ann. **303**, 61.

Diese Zahlen stimmen zwar in anbetracht der Zersetzlichkeit des Salzes nur annähernd überein, auch ist aus diesem Grunde den Leitfähigkeitsmessungen nicht allzuviel Gewicht beizulegen, aber die Zahlen zeigen doch, dass das Salz im Gegensatz zu den echten neutral reagierenden Diazoniumsalzen und in Übereinstimmung mit seiner sauren Reaktion erheblich hydrolysiert ist, denn für Diazoniumsalze beträgt $\Lambda_{1024-32}$ wie für alle neutralen Chloride und Nitrate nur 9—12 Einheiten.

Hierdurch ist auch nachgewiesen, dass das Salz nicht, wie Thiele angiebt[1]), in wässeriger Lösung unbegrenzt lange ohne Zersetzung haltbar ist. Die Richtigkeit obiger Zerfallsgleichung — Bildung von Amidotetrazol und Salpetersäure — wird auch dadurch bestätigt, dass das Salz beim Kochen seiner wässerigen Lösung, ohne dass Stickstoffwasserstoff entweicht, nach etwa zwei Stunden fast quantitativ in Amidotetrazol umgewandelt wurde. Nachdem Carbamidimidazidnitrat etwa zwei Stunden mit Wasser destilliert war, gab der Kolbenrückstand mit Silbernitrat eine rein weisse Fällung von Amidotetrazolsilber, das Destillat wurde durch Silbernitrat nur schwach getrübt; es war also nur ein unerheblicher Teil in Stickstoffwasserstoff gespalten. Der nach dem Eindampfen hinterbleibende Rückstand bestand aus einem Gemisch von freiem Amidotetrazol und Amidotetrazolnitrat; durch Umkrystallisieren aus Wasser erhielt man reines Amidotetrazol fast in berechneter Menge.

Das noch nicht beschriebene Amidotetrazolnitrat erhält man nach Smythe durch Lösen von Amidotetrazol in der berechneten Menge Salpetersäure; nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt es bei 174—175° unter Zersetzung. Es ist ähnlich unbeständig wie das Chlorhydrat[2]) und verliert beim Umkrystallisieren aus Wasser leicht Salpetersäure, indem es die freie Amidosäure zurückbildet.

Auch bei gewöhnlicher Temperatur findet langsam Isomerisation zu Amidotetrazol statt, denn eine wässerige Lösung von Carbamidimidazidnitrat mit Natriumacetat und Kupfersulfat versetzt, scheidet beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit grünes Amidotetrazolkupfer ab.

Erst beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure entweicht Stickstoffwasserstoff, aber durchaus nicht quantitativ; denn auch hier besteht der Abdampfrückstand zum grossen Teile aus Amidotetrazolnitrat, so dass nur ein Teil des Salzes gespalten wurde.

Das saure Carbamidimidazidsulfat verhält sich ganz ähnlich. Dies noch nicht beschriebene Salz erhielt Smythe durch Zusatz von

[1]) Lieb. Ann. **270**, 10. [2]) Loc. cit. S. 59.

konzentrierter Schwefelsäure zur alkoholischen Lösung des Nitrats in Form farbloser Blättchen, die sich in Wasser leicht und mit stark saurer Reaktion lösen.

	Berechnet für $CN_5H_3.H_2SO_4$	Gefunden
SO_4	52·80	52·95

Beim Kochen mit Wasser wird es in freies Amidotetrazol und Schwefelsäure zerlegt.

Durch Kochen von Carbamidimidazidsulfat mit verdünnter Schwefelsäure wurden, wie sich durch Rücktitration der vorgelegten Natronlauge ergab, etwa 20 % Stickstoffwasserstoff gebildet, der Rest des Salzes in Amidotetrazol verwandelt, so dass also $^1/_5$ des Salzes gespalten, $^4/_5$ isomerisiert wurden.

Eine Gasentwickelung konnte beim Kochen mit verdünnten Säuren nicht wahrgenommen werden, eine Abspaltung von Stickstoff tritt also unter diesen Bedingungen nicht ein, im Gegensatz zu den echten Diazoniumsalzen.

Das Carbaminsäureazid, $NH_2.CO.N_3$, welches nach der Vorschrift von Thiele[1]) aus Semicarbazidchlorhydrat erhalten wurde, verhält sich gegen Wasser und verdünnte Säuren ganz ähnlich, nur erfolgt hier die Abspaltung der Stickstoffwasserstoffsäure viel leichter und vollständiger, weil in diesem Falle die Reaktion mit dem freien Azid, nicht mit einem Salz desselben sich vollzieht, und weil zweitens die Bildung eines isomeren Tetrazolderivats hier nicht störend wirkt. Auch hier tritt schon bei Zimmertemperatur langsam Spaltung ein; eine mit Silbernitrat versetzte Lösung des Azids bleibt anfangs klar, trübt sich aber bald und scheidet bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erhitzen sofort Stickstoffsilber ab.

Die folgenden Versuche zeigen das analoge Verhalten des Carbamidimidazids und des Carbaminsäureazids bei anderen Zersetzungen, wodurch wieder die analoge Konstitution beider Körper bestätigt wird.

Spaltung durch Zinnchlorür.

Das Carbaminsäureazid spaltet, wie Thiele gefunden hat[2]), durch Zinnchlorür schon in der Kälte zwei Atome Stickstoff ab; es entsteht primär Harnstoff, der sich aber sofort in Kohlensäure und Ammoniak spaltet.

Ganz analoges Verhalten zeigt das Carbamidimidazidnitrat. Versetzt man seine wässerige Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit einer

[1]) Lieb. Ann. **283**, 37. [2]) Lieb. Ann. **283**, 38. 39.

salzsauren Lösung von Zinnchlorür, so findet sofort heftige Gasentwickelung statt. Quantitativ verläuft die Stickstoffabspaltung, wenn man das Zinnchlorür möglichst in der Kälte einwirken lässt und erst nach Beendigung der Reaktion den Stickstoff aus der Lösung durch Erhitzen austreibt[1]). Erhitzt man zu früh, so erhält man erheblich zu wenig Stickstoff[2]), wahrscheinlich weil dann ein Teil des Salzes schon in Amidotetrazol verwandelt ist, ehe das Zinnchlorür die Spaltung bewirkt hat.

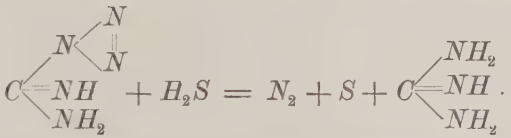
I. 0·1679 g mit $SnCl_2$ im CO_2-Strome zersetzt gaben 25·5 ccm Stickgas bei 18·2° und 747·2 mm Druck.

II. 0·1403 g gaben 23·35 ccm Stickgas bei 17·5° und 747 mm Druck.

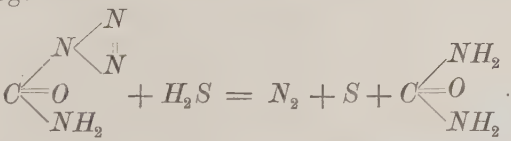
	Berechnet für	Gefunden	
	$CN_5H_3.HNO_3$	I.	II.
$2N$	18·94	17·21	18·90

Spaltung durch Schwefelwasserstoff.

Durch Schwefelwasserstoff wird das Carbamidimidazid gleichfalls unter Stickstoffentwickelung zerlegt, und man erhält nach Thieles Angaben[3]) Guanidinnitrat, so dass die Zersetzung des freien Azids so zu formulieren ist:



Die gleiche Einwirkung des Schwefelwasserstoffs konnte ich beim Carbaminsäureazid konstatieren. Leitet man in eine Lösung dieses Azids Schwefelwasserstoff ein, so findet auch hier Gasentwickelung und Schwefelabscheidung statt, und die Lösung hinterlässt beim Eindampfen Harnstoff, der durch Schmelzpunktbestimmung und Schwerlöslichkeit seines Nitrats als solcher charakterisiert wurde. Die Reaktion verläuft also ganz analog:



Auch in diesem Punkte verhält sich also das Carbamidimidazid wie das Carbaminsäureazid, überhaupt wie alle Säureazide, die nach Curtius[4]) durch Reduktion in die Säureamide übergehen.

---

[1]) Analyse II. [2]) Analyse I.

[3]) Lieb. Ann. **270**, 48.

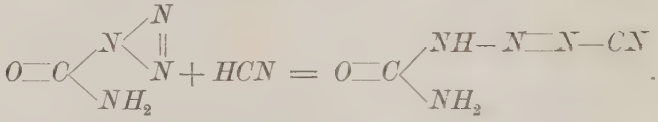
[4]) Journal für prakt. Chemie **50**, 288.

Kupferchlorür, sowie salpetrige Säure[1]) bewirken gleichfalls Gasentwickelung, aber erst beim Erhitzen der Lösung, weshalb die Reaktion auch nicht quantitativ untersucht wurde.

Harnstoffazocyanid,

(Aminooxymethylcyantriazen), $NH_2.CO.NH.N:N.CN$.

Wie schon im allgemeinen Teile erwähnt ist, entsteht diese nicht uninteressante fette Diazoamidoverbindung ganz ähnlich wie das Thiele'sche Diazoguanidincyanid, nämlich durch direkte Vereinigung von Carbaminsäureazid mit Blausäure nach der Gleichung:



Zu einer wässerigen Lösung von etwas mehr als ein Mol Cyankalium wird ein Mol fein zerriebenes Carbaminsäureazid auf einmal hinzugefügt und die Reaktion durch Erwärmen auf 50—60° eingeleitet; dann kühlt man mit Wasser, da die Reaktion nun, namentlich wenn man mit grösseren Mengen arbeitet, unter erheblicher Wärmeentwickelung stattfindet. Das Azid löst sich allmählich auf, die Lösung wird tiefbraun, trübt sich und scheidet nach einiger Zeit ein braunrotes Pulver aus. Nach zwölfstündigem Stehen bei Zimmertemperatur ist die Reaktion vollendet, die stets quantitativ unbefriedigend verlief, aber auch durch Änderung der Bedingungen nicht begünstigt werden konnte. Zur Reinigung — namentlich zur Entfernung des eingeschlossenen Cyankaliums und eines öligen Zersetzungsproduktes — wird das rohe Cyanid in verdünnter kalter Natronlauge gelöst und dann sofort durch vorsichtige Neutralisation mit Essigsäure wieder gefällt, filtriert, erst mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet.

I. 0·1984 g gaben 0·1591 CO_2 und 0·053 H_2O.
0·0404 g „ 22·2 ccm Stickgas bei 20° und 753·5 mm Druck.
II. 0·2301 g „ 0·1823 CO_2 und 0·0597 H_2O.
0·0300 g „ 16·4 ccm Stickgas bei 19° und 752·1 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_2H_3N_5O$	I.	II.
C	21·19	21·81	21·60
H	2·67	2·96	2·88
N	62·00	62·24	62·13

[1]) Lieb. Ann. **270**, 47.

Harnstoffazocyanid ist ein hell braungelb gefärbtes, in reinem Zustande vielleicht farbloses Pulver, welches sich bei 250° dunkler färbt und bei hoher Temperatur vollständig zersetzt, ohne einen bestimmten Schmelzpunkt zu zeigen. In Wasser, Alkohol, Äther und allen organischen Lösungsmitteln ist es nicht oder nur sehr schwer löslich. Dagegen löst es sich leicht in Alkalien zu salzartigen Verbindungen und ist aus dieser Lösung durch verdünnte Säuren unzersetzt wieder auszufällen.

Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird es nicht vollständig, wie das Guanidinazocyanid, zerlegt, wohl aber durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure; hierbei werden aus der Diazoamidogruppe zwei Atome Stickstoff quantitativ abgespalten:

0·0917 g gaben 20·2 ccm Stickgas bei 20·1° und 743·5 mm Druck.

	Berechnet für $C_2H_3N_5O$	Gefunden
$2N$	24·77	24·62

In allen Punkten besteht also eine grosse Ähnlicheit zwischen dem Harnstoffazocyanid und dem Guanidinazocyanid, nur ist das Harnstoffazocyanid noch beständiger, wie ja auch das Carbaminsäureazid beständiger ist als das Carbamidimidazid. Die Ausbeute an Harnstoffazocyanid ist leider nur gering, sie beträgt im besten Falle nur etwa 10 % der berechneten Menge.

Versuche, in ähnlicher Weise auch aus aromatischen Aziden durch Cyankalium aromatische Diazoamidoverbindungen zu erhalten, hatten sowohl beim Diazobenzolimid, wie auch beim *p*-Nitrodiazobenzolimid keinen Erfolg; vielleicht ist diese Reaktion nur bei aliphatischen Aziden möglich.

Verhalten des Carbamidimidazidnitrats gegen Ätznatron.

Thiele fand schon, dass durch zwei Mole Ätznatron das sog. Diazoguanidinnitrat, im Gegensatze zu allen echten Diazoniumsalzen sofort glatt gespalten wird[1]), und zwar in Cyanamid und Stickstoffwasserstoff.

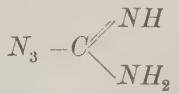
Versuche, durch ein Mol Ätznatron das Guanidindiazoniumhydrat, durch zwei Mole Natron das den Diazotaten entsprechende Natronsalz zu erhalten, scheiterten stets, selbst wenn sie mit grosser Vorsicht bei 0° ausgeführt wurden[2]).

Ich konnte noch folgendes konstatieren: Eine alkoholische Lösung von einem Mol Carbamidimidazidnitrat mit einem Mol Natriumäthylat

[1]) Loc. cit. Seite 10. [2]) Smythe, Dissertation.

versetzt, enthält nach dem Abfiltrieren des Natriumnitrats unzweifelhaft das freie Carbamidimidazid. Dasselbe ist in dieser alkoholischen Lösung ziemlich beständig, da letztere noch lange den für diese Verbindung charakteristischen gelben Silberniederschlag giebt; beim Eindunsten der Lösung krystallisierte aber stets nur Amidotetrazol. Die Lösung reagiert stets sauer, auch bei 0° und sofort nach dem Ätznatronzusatz. Vielleicht wird sich durch Wiederholung dieses Versuchs bei Winterkälte das freie Azid isolieren lassen. Die saure Reaktion, die übrigens auch das Carbaminsäureazid zeigt, rührt jedenfalls daher, dass beide Azide bereits durch Wasser etwas Stickstoffwasserstoffsäure abspalten.

Fügt man zur alkoholischen Lösung von einem Mol Carbamidimidazidnitrat ein Mol Natriumäthylat bei 0° hinzu und lässt sofort ein Mol Salpetersäure, gleichfalls in Alkohol gelöst, hinzufliessen, so erhält man das ursprüngliche Carbamidimidazidnitrat unverändert zurück, und nur Spuren von Amidotetrazol. Der Versuch zeigt also, dass in der Lösung aus (1 Mol Carbamidimidazidnitrat + 1 Mol Ätznatron) dieselbe Substanz im freien Zustande vorhanden ist, welche als Salz in dem Nitrat existiert. Zur Annahme eines hypothetischen Zwischenproduktes, wie Thiele will, ist also kein Grund vorhanden; die Tielesche Formel dieses angeblichen Zwischenproduktes:



ist eben die der wirklichen Verbindung, und die Diazoformel ist für diese Verbindung nicht mehr aufrecht zu erhalten.

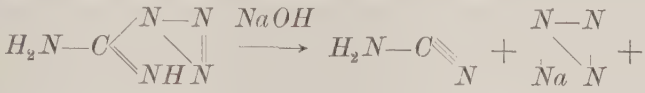
Eine wässerige Lösung von 1 Mol Carbamidimidazidnitrat + 1 Mol Ätznatron verhält sich ganz ähnlich; auch hier ist ohne Zweifel zuerst das freie Carbamidimidazid vorhanden, das sich nun aber ziemlich rasch in Amidotetrazol verwandelt. Die Leitfähigkeit des Systems beträgt, nach Abzug des Wertes für $NaNO_3$ bei 25°:

	sofort	nach 1h 40′	nach 21h
μ bei v_{32}	19·8	7·3	1·1

Der Wert 19·8 kommt wohl dem freien Azid zu, wenigstens kann sofort nach dem Zusatz von einem Mol Ätznatron eine erheblichere Spaltung in Cyanamid und Stickstoffwasserstoff noch nicht erfolgt sein, da diese beiden Komponenten zusammen nur eine Leitfähigkeit von höchstens fünf Einheiten ergeben könnten. Dem raschen Sinken der Leitfähigkeit entsprechend isomerisiert sich aber das freie Azid schnell

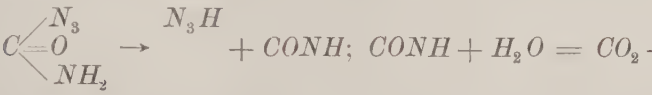
zu Amidotetrazol, dem nach Messungen von Baur[1]) etwa die Leitfähigkeit von einer Einheit zukommt.

Die Spaltung des Azids in Cyanamid und Stickstoffwasserstoff erfolgt daher erst durch ein zweites Mol Ätznatron:



Spaltung des Carbaminsäureazids in Cyansäure und Stickstoffwasserstoff.

Diese Spaltung erfolgt ganz analog beim Erhitzen seiner wässerigen Lösung oder durch Ätznatron oder Säuren: erst sekundär zerfällt die Cyansäure in Kohlensäure und Ammoniak:



Dieser der obigen Zersetzung ganz analoge Vorgang lässt sich folgendermassen nachweisen. Versetzt man eine kalt bereitete wässerige Lösung von Carbaminsäureazid mit zwei Mol kohlensäurefreiem Ätznatron und fügt Chlorbaryum hinzu, so giebt diese Flüssigkeit nicht in der Kälte, sondern erst beim Erhitzen eine Fällung von Baryumkarbonat; es kann also neben Stickstoffwasserstoff nur Carbaminsäure oder Cyansäure vorhanden sein. Dass in der That letztere vorhanden ist, lässt sich mit Hilfe des auch in Lösung intensiv blau gefärbten komplexen Kaliumkobaltcyanats $Co(CNO)_4K_2$ [2]) nachweisen. Die blaue Farbe ist übrigens auch in saurer Lösung längere Zeit beständig und verschwindet erst bei Gegenwart grösserer Mengen starker Säuren, ein Zeichen, dass auch die freie Kobaltcyansäure vorübergehend einige Zeit existiert. Zum Nachweis der Cyansäure bei der Zersetzung des Carbaminsäureazids versetzt man eine wässerige Lösung des Azids mit Kobaltacetat und Natriumacetat und erhitzt auf etwa 70°; die rosenrote Farbe der Lösung schlägt alsbald durch Violett in tief Lasurblau um: nach einiger Zeit verschwindet die blaue Farbe wieder infolge Zersetzung des Salzes in wässeriger Lösung.

Durch Silbernitrat erhält man aus Carbaminsäureazidlösung je nach den Fällungsbedingungen verschiedene Niederschläge. Durch neutrales Silbernitrat werden die Lösungen in der Kälte nicht gefällt; erst beim Erhitzen oder nach längerem Stehen entsteht ein Niederschlag.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **18**, 183; $C_2H_6N_{10}$ μ bei $v_{32} = 1{\cdot}92$.

[2]) Blomstrand, Journal f. prakt. Chemie **3**, 206.

Der auf Zusatz von zwei Molen ammoniakalischem Silbernitrat zunächst entstehende Niederschlag ist sehr explosiv und dadurch hinreichend als Stickstoffsilber gekennzeichnet. Neutralisiert man das Filtrat mit Salpetersäure, so fällt wieder ein reichlicher Niederschlag; derselbe besteht zum grössten Teile aus cyansaurem Silber; denn beim Erhitzen explodiert er nicht, färbt aber beim Schütteln Kobaltchlorürlösung blau.

Durch zwei Mole neutrales Silbernitrat erhält man auf Zusatz von Natriumacetat nach Thieles Ansicht Carbaminsäureazidsilber $CO.N_3.NAg_2$ [1]). Dass diese Fällung ein Gemisch von cyansaurem Silber und Stickstoffsilber:

$$(N_3Ag + CONAg = CON_4Ag_2)$$

ist, lässt sich bei der Ähnlichkeit der Löslichkeitsverhältnisse der beiden Silbersalze leider nicht direkt durch Lösung des einen oder des anderen Bestandteiles nachweisen — etwa wie bei der Silberfällung aus Carbamidimidazid: CN_5Ag_3 [2]) —, wohl aber gelingt dieser Nachweis durch folgenden Versuch: Schüttelt man den erhaltenen Niederschlag längere Zeit mit Kobaltchlorürlösung, so wird die Lösung allmählich tief blau gefärbt, indem sich das oben erwähnte, für Cyansäure charakteristische blaue Kobaltsalz der Cyansäure bildet.

Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der oben aufgestellten Zersetzungsgleichung des Carbaminsäureazids in freie Cyansäure und Stickstoffwasserstoffsäure liegt auch in der

Synthese von Carbaminsäureazid aus Cyansäure und Stickstoffwasserstoff.

Diese Synthese gelingt leicht auf folgende Weise: Man löst ein Mol Salpetersäure und ein Mol Stickstoffwasserstoffsäure in wenig Wasser und fügt eine wässerige Lösung von einem Mol Kaliumcyanat hinzu. Diese Mischung bleibt kurze Zeit stehen; dann sättigt man die Lösung mit Ammoniumsulfat und schüttelt fünf- bis sechsmal mit nicht zu wenig Äther aus. Beim Abdestillieren des Äthers bleibt das Azid zurück und ist durch Umkrystallisieren leicht rein zu erhalten; es schmilzt bei 92—94° und zeigt alle von Thiele angegebenen charakteristischen Reaktionen.

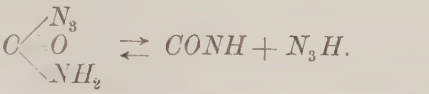
0·0477 g gaben 28·4 ccm Stickgas bei 26° und 749·2 mm Druck.

	Berechnet für CON_4H_2	Gefunden
N	65·16	65·04

[1]) Thiele und Stange, Lieb. Ann. **283**, 39.

[2]) Lieb. Ann. **270**, 49 ff.

Die Ausbeute ist aber nicht quantitativ, und kann es schon deshalb nicht sein, weil sich das Azid nachweislich bereits in wässeriger Lösung umgekehrt partiell in Stickstoffwasserstoff und Cyansäure zersetzt, so dass primär ein Gleichgewichtszustand besteht zwischen Bildung und Zersetzung des Azids:



$$C\begin{cases} N_3 \\ O \\ NH_2 \end{cases} \rightleftarrows CONH + N_3H.$$

Die bei der Zersetzung gebildete Cyansäure spaltet sich dann sekundär in Kohlensäure und Ammoniak. Dadurch wird aber das Gleichgewicht des Systems gestört, ein Teil des unveränderten Azids gespalten, die Cyansäure wieder zersetzt u. s. w., so dass schliesslich das Carbaminsäureazid unter Bildung von Stickstoffwasserstoff, Kohlensäure und Ammoniak vollständig zerstört wird, eine Reaktion, die in der Kälte nur langsam, in Gegenwart verdünnter Säuren oder besonders beim Erhitzen aber, entsprechend dem nun rascher erfolgenden Zerfall der Cyansäure, auch ziemlich rasch erfolgt.

Synthese des Amidotetrazols aus Cyanamid und Stickstoffwasserstoff.

Entsprechend der Synthese des Carbaminsäureazids aus Stickstoffwasserstoff und Cyansäure sollte man auch eine Synthese des analogen Carbamidimidazids aus Stickstoffwasserstoff und Cyanamid erwarten. Dieselbe wird auch primär erfolgen, ergiebt aber wegen spontaner Umwandlung des Carbamidimidazids statt dessen stets das isomere Amidotetrazol.

Diese Synthese des Amidotetrazols beschreibt schon Smythe in seiner Dissertation: „Man braucht nur die beiden Komponenten — Cyanamid und Stickstoffwasserstoff — zusammen zu mischen, oder besser bei Gegenwart von Salpetersäure einige Zeit stehen zu lassen; beim Eindampfen bekommt man alsdann das im Sinne der Gleichung:

$$CN_2H_2 + N_3H = CN_5H_3$$

synthetisch erzeugte Amidotetrazol, bezw. sein Nitrat."

Da diese Synthese des Amidotetrazols nur langsam, die oben beschriebene Isomerisation des Carbamidimidazids zu Amidotetrazol aber rasch erfolgt, so wird, wie im allgemeinen Teile erwähnt, aus Cyanamid und Stickstoffwasserstoff wie aus Cyansäure und Stickstoffwasserstoff primär das Azid, und aus dem Carbamidimidazid erst sekundär Amidotetrazol entstehen.

Der Vollständigkeit halber seien hier kurz noch einige Versuche

mit dem Nitrat des Carbamidimidazids erwähnt, die teils wegen seiner grossen Isomerisationsfähigkeit, teils wegen seiner leichten Spaltbarkeit nicht in der gewünschten Weise verliefen.

Versuche, des Carbamidimidazid direkt zu benzylieren, hatten keinen Erfolg: eine alkoholische Lösung des Nitrats mit drei Molen Benzylchlorid und einem Mol Ätznatron versetzt, hinterlässt nach Abfiltrieren des Natriumchlorids beim Eindampfen nur Amidotetrazol.

Auch die Einwirkung von Brom, Phosphoroxychlorid, Benzoylchlorid und Acetylchlorid ergab keine bemerkenswerten Resultate: entweder trat Spaltung ein in Cyanamid und Stickstoffwasserstoff, oder es wurde Amidotetrazol gebildet.

Anhang.

Zur Kenntnis des Cyanamids.

Wie im allgemeinen Teile angedeutet, führten einige Versuche zur Konstitutionsbestimmung des sogenannten Diazoguanidins auf Derivate des Cyanamids, oder nahmen davon ihren Ausgang.

Ammoniakalisches Silbernitrat fällt aus Lösungen des Carbamidimidazidnitrats einen gelben Niederschlag von der Zusammensetzung CN_5Ag_3, welcher von Thiele[1]) nicht als eine chemische Verbindung, sondern als ein molekulares Gemisch aus Cyanamidsilber und Stickstoffsilber, $CN_2Ag_2 + N_3Ag$, erwiesen wurde.

Smythe hatte nun geglaubt[2]), dass unter etwas veränderten Bedingungen, nämlich wenn man eine Lösung von Carbamidimidazidnitrat bei 0° mit einem Mol Ätznatron versetzt und sofort drei Mole Silbernitrat hinzufügt, wirklich eine chemische Verbindung entstehe, die sich von dem Gemisch durch grössere Explosibilität und dadurch unterscheide, dass sie durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff nur Harnstoff liefere, während das wirkliche Gemisch Dicyandiamid neben Stickstoffwasserstoff erzeuge. Ich konnte jedoch konstatieren, dass diese vermeintlichen Unterschiede lediglich auf einer anderen Zusammensetzung der nach Smythe erzeugten Fällung beruhen: Das Thielesche Gemisch fällt aus schwach alkalischer Lösung und ist fast molekular zusammengesetzt, nur eine unerhebliche Menge Stickstoffsilber wird durch das freie Ammoniak gelöst: die vermeintliche Verbindung Smythes fällt aus schwach saurer Lösung: dadurch bleibt ein erheblicher Teil Cyanamidsilber gelöst, so dass in der Fällung ein Überschuss von Stickstoff-

[1]) Lieb. Ann. **270**, 49—52. [2]) Dissertation Würzburg 1899.

silber vorhanden ist. Bei derartigen Fällungen wurde dementsprechend eine etwas schwankende Zusammensetzung beobachtet, beispielsweise wurde gefunden: 75·6% *Ag* (Vagt) und 77·3% *Ag* (Smythe), während sich für $CN_2Ag_2 + N_3Ag$ 79·8% *Ag* berechnen; deshalb nimmt bei steigendem Gehalt an Stickstoffsilber die Explosibilität zu. Nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoff ist im Filtrat vom Silbersulfid stets neben Stickstoffwasserstoff primar Cyanamid enthalten, das sich beim Eindampfen je nach den Umständen mehr oder weniger leicht in Harnstoff oder in Dicyandiamid umwandelt.

Auch bei der Alkylierung erweist sich die betreffende Fällung als ein Gemisch, trotzdem die Versuchsbedingungen so gewählt wurden, dass eine Spaltung einer eventuell vorhandenen Verbindung so gut wie ausgeschlossen ist, denn sie erzeugte bei der Benzylierung

Asymmetrisches Dibenzylcyanamid, $CN{\cdot}N(C_7H_7)_2$.

Die bei 0° erhaltene trockne Fällung wurde mit drei Molen Benzyljodid in absolut ätherischer Lösung im Bombenrohre etwa zwei bis drei Stunden auf etwa 50° erwärmt; das Filtrat der Silbersalze erstarrte beim Eindampfen partiell und ergab durch Umkrystallisieren aus absolutem Äther glänzende, weisse Blättchen vom Schmelzpunkte 53—54°, die in Alkohol und Äther leicht löslich, in Wasser unlöslich sind.

0·152 g gaben 16·7 ccm Stickgas bei 15·5° und 750·1 mm Druck.

	Berechnet für		Gefunden
	$\overline{CN_5(C_7H_7)_3}$	$\overline{CN_2(C_7H_7)_2}$	
N	19·75	12·60	12·79

Danach liegt das kürzlich von Wallach[1]) aus Bromcyan und Dibenzylamin erhaltene „Cyandibenzylamin" vor. Dass auch meinem Dibenzylcyanamid die unsymmetrische Formel zukommt, hatte ich bereits vor Wallachs Veröffentlichung nachgewiesen: Nach mehrstündigem Kochen mit verdünnter Salzsäure am Rückflusskühler blieb beim Eindampfen der Lösung ein nur zum Teil in Alkohol löslicher Rückstand; ungelöst blieb Chlorammonium, in Lösung ging salzsaures Dibenzylamin. Das letztere wurde durch Schmelzpunkt (256°) und Chlorbestimmung als solches identifiziert.

0·0924 g gaben 0·0562 *AgCl* entsprechend 0·0139 Chlor.

	Berechnet für		Gefunden
	$\overline{HN{=}(C_7H_7)HCl}$	$\overline{H_2N{-}C_7H_7{\cdot}HCl}$	
Cl	15·17	24·60	15·11

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1873.

Danach ist das Dibenzylcyanamid in Chlorammonium und Dibenzylamin gespalten worden, eine Thatsache, welche nur mit der unsymmetrischen Formel $N{\cdot}C{-}N(C_7H_7)_2$ zu vereinbaren ist.

Das Öl, welches bei dem Benzylierungsversuche neben Dibenzylcyanamid entstand, wurde nicht weiter untersucht; wahrscheinlich enthält es den Benzylester der Stickstoffwasserstoffsäure, $C_6H_5.CH_2.N_3$, der neuerdings von Curtius[1]) und von Wohl[2]) beschrieben worden ist.

Eine Tribenzylverbindung ist also nicht entstanden; mithin ist also die Smythesche Fällung auch nur ein Gemisch aus Cyanamidsilber und Stickstoffsilber, und das Carbamidindiamid wird in jedem Falle durch Silberverbindungen — wohl wegen der Tendenz zur Bildung unlöslicher Silbersalze — sofort total gespalten.

Die ebenfalls im allgemeinen Teile bereits erwähnte Möglichkeit, das sogenannte Diazoguanidinnitrat sei ein Doppelsalz des Cyanamids mit einem Mol Salpetersäure und einem Mol Stickstoffwasserstoffsäure:

$$CN_2H_2.HNO_3 = CN_2H_2.(NO_3H + N_3H)$$

und zerfalle deshalb so leicht in Cyanamid und Stickstoffwasserstoff, wurde durch das genauere Studium der Salze des Cyanamids widerlegt.

Das Cyanamiddichlorhydrat, $CN_2H_2.2HCl$, ist zuerst von Drechsel[3]) durch Einleiten von trocknem Salzsauregas in eine absolut ätherische Lösung von Cyanamid als mikrokrystallinischer Niederschlag erhalten worden. Schön krystallisiert gewinnt man es durch Lösen von Cyanamid in konzentrierter Salzsäure und Eindunsten der Lösung im Vakuumexsikkator, oder wenn man das nach Drechsels Vorschrift erhaltene Präparat in wenig Wasser löst und die Lösung im Vakuum eindunstet. Sogenanntes Diazoguanidinnitrat musste danach, wenn es Cyanamidazidnitrat wäre, analog entstehen durch Lösen von Cyanamid in einem Gemisch von einem Mol Stickstoffwasserstoff und einem Mol Salpetersäure. Dunstet man aber eine solche Lösung vorsichtig bei gewöhnlicher Temperatur ein, so erhält man Harnstoff; kocht man vorher einige Zeit, so krystallisiert beim Eindampfen Amidotetrazol aus. Cyanamid, Stickstoffwasserstoff und Salpetersäure treten also nicht in Reaktion unter Bildung von sog. Diazoguanidinnitrat.

Auch aus Leitfähigkeitsversuchen ergiebt sich fast noch überzeugender, dass das sog. Diazoguanidinnitrat nicht mit einem solchen

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2561.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2741.

[3]) Journal für prakt. Chemie **11**, 314 ff.

Doppelsalz des Cyanamids nachweisen ließ. Das salzsaure Cyanamid zeigt die Leitfähigkeit von etwa zwei Mol Salzsäure, nämlich μ bei $v_{32} = 1024$ ist also ganz weit dissoziiert. Ein Doppelsalz des Cyanamids mit Quecksilberchlorid und Salpetersäure ließ sich durch die Leitfähigkeit von einem Mol Salpetersäure — etwa $\mu = 305$ bei v_{32} — zeigen. Die Leitfähigkeit des neuen Diazoguanidinnitrats beträgt aber nur etwa 97 Einheiten bei v_{32}.

Zusammenfassung

Das Diazoamidoazetat entsteht durch die obige angegebene Zersetzung des Thiele'schen Amidoguanidinnitrats und ist somit kein cyclischer Körper, sondern muß als Salz einer offenen Diazoreaktion, nicht Diazoguanidinnitrat:

auch nicht im Doppelsalz des Cyanamids mit Quecksilberchlorid und Salpetersäure, sondern als salpetersaures Salz des Carbamidimidazids:

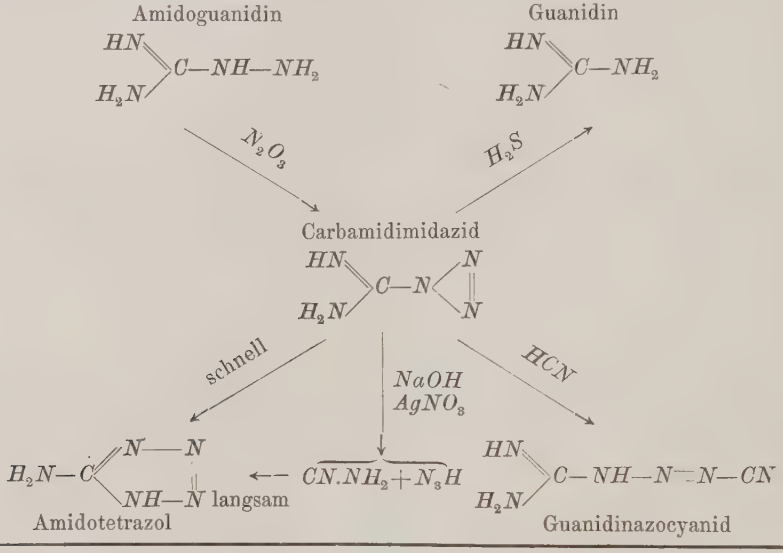
Freies Carbamidimidazid ist nur in Lösung nachweisbar, verhält sich aber darin ganz analog wie das am nächsten verwandte Carbaminsäureazid, $CO.N_3.NH_2$, durch Wasserdampf und Jodwasserstoff zu spalten und Umsetzungen eingehen. Durch Kochen mit Wasser zerfällt es in Cyanamid und Stickstoffwasserstoffsäure, durch Jodwasserstoff in Cyanamin und Stickstoffwasserstoff. Das Spalten erfolgt bei beiden Aziden auch schon durch Silbernitrat.

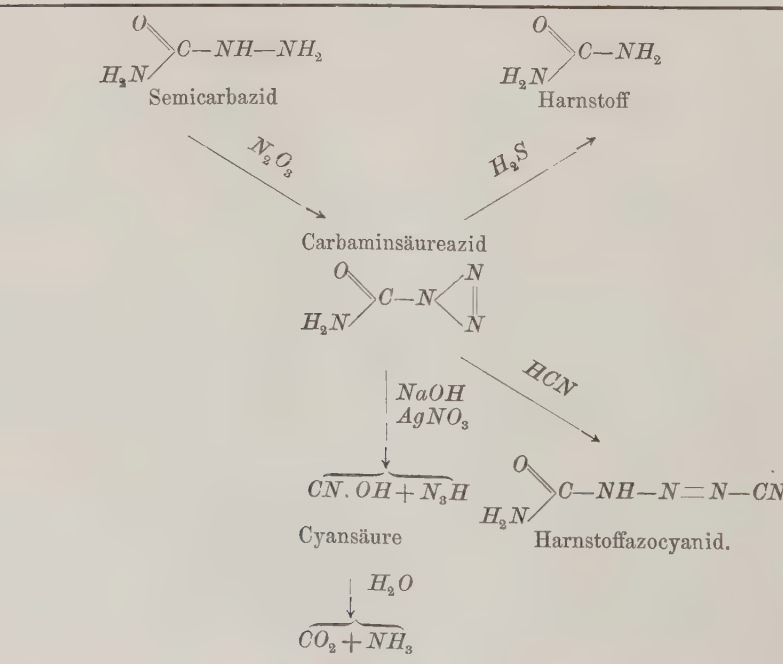
Sowohl das freie Carbamidimidazid, als auch das Nitrat isomerisieren sich zu einem Derivat eines Amidotetrazols, zu Amidotetrazol bezw. Amidotetrazolnitrat; aber auch freie Stickstoffwasserstoffsäure und Cyanamid vereinigen sich direkt zu Amidotetrazol, welches ebenso wie das Carbamidimidazid zerfällt und sich auch mit Stickstoffwasserstoffsäure und Cyansäure zu Carbaminsäureazid addieren.

Durch Cyankalium gehen beide Azide in feste Diazoamidoverbindungen über, wobei die N_3-Gruppe gegen eine Cyangruppe tritt. Carbaminsäureazid liefert Diazoamidocyanid, Carbamidimidazid eine entsprechende Verbindung. Bemerkenswert ist hierbei, daß die Blausäure nicht, wie es Thiele

drei Stickstoffatomen bestehende Ring durch Cyankalium gesprengt und so erst sekundär fette Diazoamidokörper gebildet werden. Wahrscheinlich ist diese Reaktion nur bei fetten Aziden möglich.

Die Umsetzungen dieser Guanidinderivate, sowie die der entsprechenden Harnstoffderivate, lassen sich, wie folgt, kurz darstellen.





II.

Über den Zustand gelöster Stoffe auf Grund von Verteilungsversuchen.

Sonderabdruck aus: „Zeitschrift für physikalische Chemie“ **38**, 6 (1901.)

Allgemeiner Teil.

Bekanntlich hat Nernst dem Berthelotschen Verteilungssatz nach eigenen Versuchen und in Übereinstimmung mit der neueren Theorie der Lösungen folgende etwas modifizierte Fassung gegeben:

„Verteilt sich ein gelöster Stoff zwischen zwei einander nur wenig lösenden Flüssigkeiten, so ist im Gleichgewichtszustand bei gegebener Temperatur das Konzentrationsverhältnis des gelösten Stoffes ein von der Menge des letzteren unabhängiges, mit anderen Worten: der gelöste Stoff besitzt einen konstanten Teilungskoëffizienten, wenn ihm in beiden Lösungsmitteln gleiche Molekulargrösse zukommt.“

Durch zahlreiche Versuche anderer Forscher ist dieser Verteilungssatz vollständig bestätigt worden für die verschiedensten Kombinationen fester, flüssiger und gasförmiger Stoffe, bezw. Lösungsmittel; er gilt auch für die Verteilung mehrerer Stoffe nebeneinander, solange diese nicht etwa chemisch aufeinander einwirken; es ist also $\frac{c_1}{c_2} = k$ (konstant).

Bei Elektrolyten ist zu berücksichtigen, dass durch die Dissociation sich auch die Konzentration ändert; es ist also zu beachten, dass bei der Verteilung von Elektrolyten zwischen Wasser und einem zweiten Medium ein doppeltes Teilungsverhältnis stattfindet: einerseits zwischen dem nicht dissociierten Anteil, andererseits zwischen den Ionen des Elektrolyten, wobei jedoch wegen der geringen, vielleicht garnicht vorhandenen Löslichkeit der Ionen in indifferenten Lösungsmitteln letzteres Teilungsverhältnis ausser Acht gelassen werden kann. Bezeichnet also c_1 die Konzentration der wässerigen Lösung, c_2 die Konzentration in dem indifferenten Lösungsmittel, so muss für das Verteilungsverhältnis eines Elektrolyten die Gleichung gelten:

$$k = \frac{c_1 (1 - x)}{c_2},$$

worin x die Menge des dissociierten Anteils bedeutet.

Bei dieser Gleichung ist stillschweigend vorausgesetzt, dass sie nicht für eine bestimmte, sondern für jede beliebige Temperatur gilt. Nernst[1]) beobachtete zwar eine geringe Inkonstanz des Teilungskoëffizienten mit der Temperatur, doch erinnert er daran, dass auch der Absorptionskoëffizient der Gase mit der Temperatur sich ändert. Ebenso beobachtete Hendrixon[2]), dass der Teilungskoëffizient der Benzoësäure und der Salicylsäure zwischen Wasser und Chloroform etwas mit der Temperatur veränderlich ist, doch diskutiert er diese Erscheinung nicht.

Dagegen haben Hantzsch und Sebaldt kürzlich in einer Arbeit über den Zustand der wässerigen Ammoniak- und Aminlösungen[3]) gezeigt, dass für viele dieser Stoffe $\frac{c_1}{c_2}$, resp. $\frac{c_1 (1 - x)}{c_2}$ durchaus nicht konstant ist, sondern dass sich die Teilungskoëffizienten gewisser Körper mit Änderung der Temperatur — und auch bei Gegenwart starker Basen — sehr stark ändern, ja dass sogar manchmal der Teilungskoëffizient merklich von der Konzentration abhängt. Sie haben auf Grund dieser Veränderlichkeit des Teilungskoëffizienten — gewissermassen unter Umkehrung des Verteilungssatzes — rückwärts Schlüsse gezogen auf Veränderungen in den betreffenden Systemen, bezw. auch auf die Art dieser Veränderungen. Der Umkehrung des Verteilungssatzes geben diese Autoren in Übereinstimmung mit Roloff folgende allgemeine Fassung:

„Die Verschiebung des Teilungskoëffizienten bei stattfindender Beeinflussung des Systems ist ein Mass für die Veränderung, welche der verteilte Stoff hierbei erleidet."

Sie gelangen speziell für die Amine nach eingehender Erörterung der in Betracht kommenden Verhältnisse zu dem Schluss, dass diese Änderungen des Teilungskoëffizienten durch die Existenz von Hydraten in der wässerigen Schicht bedingt seien.

Besonders auffallend erschien der grosse Einfluss der Temperatur auf die Verteilung der Ammoniakbasen. Deshalb, und auch weil die betreffenden Versuche durch die grosse Flüchtigkeit der Amine stark beeinflusst worden sind, wurden diese Untersuchungen wieder aufgenommen und auf möglichst verschiedenartige Stoffe ausgedehnt, um dadurch weiteren Aufschluss zu erhalten über die Ursache dieser Änderung des Teilungskoëffizienten durch Temperatur und Konzentration.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **7**, 110 (1891). [2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **13**, 73 (1897). [3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 258 (1899).

Die Resultate vorliegender Arbeit lassen sich folgendermassen kurz zusammenfassen.

1. Für eine ganze Reihe chemisch recht heterogener Körper, die für diesen Fall als Nichtelektrolyte betrachtet werden können, wurde Gültigkeit des Nernstschen Verteilungssatzes konstatiert; Quecksilberchlorid, Cyanwasserstoff, Äthylencyanid, Formaldehyd, Aceton u. s. w. verteilen sich zwischen Wasser und einem indifferenten Lösungsmittel mit einem konstanten Teilungskoëffizienten, der weder durch Konzentration oder Temperatur, noch durch einen zweiten gelösten Stoff merklich beeinflusst wird. Diese Körper werden also in beiden Lösungsmitteln nicht nur gleiche Molekulargrösse, sondern auch den gleichen, durch den Lösungsvorgang nicht veränderten Zustand besitzen, wie er durch die wirkliche Formel ausgedrückt wird. Diese Stoffe werden, da sie in indifferenten Lösungsmitteln als solche vorhanden sind, speziell auch in wässeriger Lösung ohne Verbindung mit dem Lösungsmittel, also als einfache Moleküle, bestehen.

2. Im Gegensatz zu diesen „normalen" Körpern mit konstantem Teilungskoëffizienten hat auf eine Reihe von anderen Körpern der obige Verteilungssatz keine Gültigkeit, da deren Teilungskoëffizient zwischen Wasser und einem indifferenten Lösungsmittel durch Temperatur oder Konzentration oder gewisse andere Stoffe mehr oder weniger erheblich beeinflusst wird; zu diesen Körpern gehören die Amine, Brom und Jod und das Kohlendioxyd. Eine Änderung des Teilungskoëffizienten tritt aber bemerkenswerter Weise nur dann ein, wenn das eine der beiden Lösungsmittel Wasser oder eine Verbindung vom Wassertypus, z. B. Äther oder Glycerin, und das andere Lösungsmittel ein Kohlenwasserstoff, z. B. Toluol oder Chloroform ist.

A. Einfluss der Temperatur. Durch zunehmende Temperatur wird bei Körpern dieser Klasse der in der wässerigen Schicht verbleibende Anteil c_1 auf Kosten des im indifferenten Lösungsmittel gelösten Anteils c_2 fortwährend kleiner; der Teilungskoëffizient $k = \frac{c_1}{c_2}$, resp. $\frac{c_1(1-x)}{c_2}$ nimmt also ab. Diese Abnahme erfolgt jedoch nicht linear, also nicht proportional der Temperaturzunahme, sondern, wie die später folgenden Figuren erkennen lassen, nach einer hyperbelähnlichen Kurve, die sich von 0° (den Gefrierpunkt des Wassers) an mit steigender Temperatur stark krümmt und gegen 100° (dem Siedepunkt des Wassers) sich der als Abscisse aufgetragenen Temperaturaxe asymptotisch nähert. Hierdurch wird wahrscheinlich, dass die Änderung des Teilungskoëffizienten durch eine Zustandsänderung des Stoffes in der wässerigen Lösung bedingt ist.

Diese Abnormität könnte allerdings am einfachsten durch die Annahme erklärt werden, dass die Veränderlichkeit des Teilungskoëffizienten mit der Temperatur nichts anderes als eine Veränderlichkeit des Verhältnisses der Löslichkeiten mit der Temperatur, also eine Abnahme der Lösungstendenz gegenüber Wasser bedeutet, und dass dies wieder thermodynamisch als eine Folge der Abnahme der Lösungswärme in Wasser mit steigender Temperatur aufzufassen ist. Dies soll gewiss zugegeben werden und ist auch in manchen Fällen, z. B. beim Jod, direkt nachgewiesen worden. Allein, diese „Erklärung" ist eigentlich nur eine Umschreibung; denn man wird sofort weiter fragen, warum sich denn gerade die abnorme Löslichkeitsabnahme, oder besser die abnorme „Lösungstendenz", nur bei einigen Stoffen zeigt, warum sie sich nur gegenüber Lösungsmitteln wie Wasser oder Verbindungen vom Wassertypus (Äther, Glycerin), niemals aber gegenüber Benzol, Toluol, Chloroform u. s. w. zeigt, und endlich warum sie gemäss dem Verlauf der hyperbelähnlichen Kurve beim Siedepunkt des Wassers einem Minimum zustrebt. Denn alle diese Thatsachen bedeuten doch folgendes: das Wasser und die Verbindungen vom Wassertypus spielen gegenüber gewissen Stoffen als Lösungsmittel eine ganz besondere Rolle, und wenn die unter 1. aufgeführten Stoffe nach ihrem Verhalten bei der Verteilung als solche unverändert im Wasser gelöst sind, so sind die Körper unter 2., bei denen sich mit steigender Temperatur die Verteilung zu Ungunsten des Wassers verschiebt, schon deshalb, weil ihr Zustand in der wässerigen Schicht veränderlich ist, in einem besonderen, von dem der Körper sub 1 verschiedenen Zustande vorhanden; sie sind ferner bei tiefer Temperatur in diesem besonderen Zustand vorhanden und gehen mit steigender Temperatur in einen anderen, den normalen Zustand über, in welchem die Körper der ersten Klasse bei jeder Temperatur vorhanden sind.

In konkreter Weise, gewissermassen vom Physikalischen ins Chemische übersetzt, heisst dies aber folgendes: Entsprechend der spezifischen Wirkung des Wassers als Lösungsmittel hat dasselbe zu bestimmten Stoffen eine bestimmte chemische Verwandtschaft, es bildet mit anderen Worten mit den sub 2 beschriebenen Körpern Hydrate, d. h., allgemein gesprochen, Verbindungen des gelösten Stoffes mit dem Lösungsmittel Wasser nach unbestimmten oder doch vorläufig noch nicht bestimmbaren Verhältnissen. Die Veränderlichkeit von k mit der Temperatur bedeutet danach, dass diese Hydratbildung beim Gefrierpunkt des Wassers, am grössten ist, und dass sie beim Siedepunkt des Wassers fast verschwindet.

Es sei schliesslich noch betont, dass es sich bei solchen Hydraten

nicht um Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen zu handeln braucht, und dass die Annahme von Hydraten nach unbestimmten Verhältnissen durchaus nicht im Widerspruch steht mit der modernen Theorie der Lösungen[1]), wie sich denn auch die anfangs bekämpfte Annahme immer mehr Bahn bricht, dass der dissociierenden Wirkung des Wassers die hydratisierende vorangeht, und dass gerade dadurch die hervorragend dissociierende Kraft des Wassers bedingt sei.

Die Annahme einer spezifischen, chemischen Wirkung zwischen Wasser und dem gelösten Stoff, also die Existenz von Hydraten, bezw. Alkoholaten, Ätheraten, Glycerinaten u. s. w., erhält aber noch eine gewichtige Stütze durch Verknüpfung mit einer anderen sehr bekannten Erscheinung: sie erklärt die viel behandelte verschiedene Farbe des Jods in den verschiedenen Lösungsmitteln. Der Teilungskoëffizient des Jods zwischen seiner braunen Glycerinlösung [Wasser eignet sich wegen des geringen Lösungsvermögens für Jod nicht zu diesen Versuchen] und seiner violetten Chloroformlösung wird von der Temperatur mit derselben Gesetzmässigkeit beeinflusst, wie der Teilungskoëffizient der unter 2. behandelten Körper; es wird also in der violetten Chloroformlösung das Jod als solches, in der braunen Glycerinlösung das Jod in Verbindung mit dem Lösungsmittel gelöst sein, oder genauer: es wird in der braunen Glycerinlösung des Jods ein mit der Temperatur veränderliches Gleichgewicht von gebundenem Jod (Jodglycerinat) und freiem, unverbundenem Jod bestehen, welch letzteres mit steigender Temperatur immer mehr auf Kosten des Jodglycerinats zunimmt. Ferner wird im Gegensatz hierzu die Verteilung des Jods zwischen seiner braunen Glycerin- und seiner ebenfalls braunen Ätherlösung nur unerheblich von der Temperatur beeinflusst; zwischen zwei braunen Jodlösungen besteht also ein annähernd konstantes Teilungsverhältnis, während der Teilungskoëffizient einer violetten und einer braunen Lösung stark von der Temperatur beeinflusst wird. Diese Versuche stehen also in bester Harmonie mit der Annahme, dass die braunen Jodlösungen Verbindungen des Jods mit dem Lösungsmittel von hydratähnlichem Charakter enthalten, während in den violetten Lösungen des Jods Jod als solches gelöst ist, eine Annahme, zu der schon Beckmann und Stock[2]) gelegentlich ihrer Versuche über das Molekulargewicht des Jods in den verschiedenen Lösungsmitteln geführt wurden, und die auch neuerdings von Abegg[3]) wieder betont worden ist.

[1]) Vgl. auch Rothmund, Diese Zeitschr. **33**, 401 (1900).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **17**, 107 (1895).
[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 677 (1901).

Gegenüber den ziemlich zahlreichen Körpern mit negativem Temperaturkoëffizienten der Verteilung stehen einige wenige Körper mit positivem Temperaturkoëffizienten, bei denen also mit zunehmender Temperatur die Menge des im Wasser gelösten Anteils zunimmt; dieser Fall gilt bisher nur für das Eisenrhodanid und das Chromrhodanid, bezw. für deren Verteilung zwischen Wasser und Äther. Die Änderung des Teilungskoëffizienten wird hier durch eine Änderung des Zustandes der ätherischen Lösung, und zwar durch Zerstörung der in derselben enthaltenen Verbindungen der Rhodanide mit dem Äther durch Temperaturerhöhung bedingt sein, wie im experimentellen Teil eingehend erklärt werden wird.

Die mit der Temperatur abnorm abnehmende Lösungstendenz gewisser Stoffe gegenüber Wasser durch die Zustandsänderung des Lösungsmittels also dadurch zu erklären, dass das Wasser mit steigender Temperatur allmählich aus dem dimolekularen Zustand in den monomolekularen übergeht, und dass H_2O ein schlechteres Lösungsmittel wäre als H_4O_2, ist darum kaum angängig, weil ja die meisten Stoffe keine abnehmende Lösungstendenz gegenüber Wasser zeigen. Denn damit bliebe unerklärt, warum diese Zustandsänderung des Wassers nur auf einige, nicht aber auf alle Stoffe gleichartig einwirkt. Direkt gegen diese Erklärung spricht aber die Thatsache, dass ähnliche Erscheinungen bisweilen auch bei konstanter Temperatur, also konstantem Zustande des Wassers, aber bei wechselnder Menge desselben auftreten. D. i. es zeigt sich auch ein

B. Einfluss der Konzentration. In der wässerigen Lösung eines Stoffes mit abnormem Teilungskoëffizienten, in der also eine spezifische Wirkung zwischen Wasser und dem gelösten Stoff, also chemisch gesprochen eine Hydratisierung anzunehmen ist, dürfte ein ganz ähnlicher Zustand bestehen, wie in der wässerigen Lösung eines dissociierbaren Stoffes: genau wie in letzterem Falle ein von der Verdünnung abhängiges Gleichgewicht zwischen undissociiertem und dissociiertem Anteil besteht, so wird in solchen Lösungen, in denen das Wasser eine spezifische hydratisierende Wirkung ausübt, ein ähnliches Gleichgewicht zwischen hydratisiertem und nicht hydratisiertem Stoff, — oder vielleicht richtiger: eine Stufenleiter aller Glieder vom nicht hydratisierten Zustand bis zum höchst hydratisierten bestehen.

Derartige Betrachtungen werden durch das Verhalten mancher derartiger Lösungen von verschiedener Konzentration bei der Verteilung gestützt. Denn während die meisten Stoffe bekanntlich nicht nur einen von der Temperatur, sondern auch von der Konzentration unabhängigen, konstanten Teilungskoëffizienten besitzen, ändert sich der letztere, wie oben

bereits bemerkt, bei gewissen Stoffen in gelöstem Zustande nicht nur mit der Temperatur, sondern auch mit der Konzentration; solche Stoffe besitzen also eigentlich überhaupt keinen Verteilungskoëffizienten. Derartige Verhältnisse finden sich bei den Lösungen der Aminbasen und bei denen des Jods[1]), und zwar so, dass bei zunehmender Verdünnung der im Wasser bleibende Anteil immer mehr wächst. Auch hier lässt sich diese Abnormität als eine spezifische Eigenschaft der wässerigen Schicht nachweisen, denn sie tritt nur dann auf, wenn die eine der beiden Flüssigkeiten Wasser ist. Diese Erscheinungen lassen sich, wie in dem betreffenden Abschnitt (S. 61) gezeigt werden wird, nur durch die Annahme einfach erklären, dass in der wässerigen Schicht bei mässiger Verdünnung noch gewisse Mengen des gelösten Stoffes in nicht hydratisiertem Zustande existieren, die sich mit zunehmender Menge des Wassers allmählich hydratisieren, dadurch nicht mehr in das indifferente Lösungsmittel übergehen können und so den im Wasser bleibenden Anteil vergrössern.

Man kann das Resultat dieser Versuche kurz folgendermassen ausdrücken:

Der Verteilungssatz ist für manche Stoffe nicht gültig; die Verteilung ist alsdann (z. B. beim Jod) von der Temperatur und von der Konzentration abhängig; oder: es giebt gewisse Stoffe, bezw. Systeme ohne jeden Verteilungskoëffizienten. Diese Abnormität tritt aber nur dann auf, wenn das eine Lösungsmittel Wasser oder eine Verbindung vom Wassertypus ist; sie steht ferner, wenn sich der verteilte Stoff in den beiden Lösungsmitteln mit verschiedener Farbe löst, z. B. Jod und Eisenrhodanid, mit der Farbe dieser Lösungen in Zusammenhang. Es ist also eine spezifische Wirkung des Wassers auf derartige in Wasser gelöste Stoffe anzunehmen, die sich ähnlich der dissociierenden Wirkung des Wassers auf Elektrolyte äussert, und am einfachsten und anschaulichsten durch die Annahme einer Hydratbildung von noch unbestimmten oder wenigstens vorläufig unbestimmbaren Verhältnissen zu erklären ist, wie denn manche derartige Stoffe im festen Zustande Hydrate nach bestimmten Verhältnissen bilden. Dieser Hydratisierungszustand scheint denselben Gesetzen zu folgen, wie die Dissociation der Elektrolyte: er nimmt mit steigender Menge des Wasser zu und mit steigender Temperatur ab, ähnlich wie die festen Hydrate mit steigender Temperatur

[1]) Für das Jod beobachtete schon Jakowkin (Zeitschr. f. physik. Chemie 18, 585. 1895), dass der Teilungskoëffizient desselben zwischen Wasser und Schwefelkohlenstoff von der Konzentration abhängig ist; doch sind die Schlüsse, die er aus dieser Erscheinung zog, nicht mehr aufrecht zu erhalten (siehe: Experimenteller Teil Seite 55.

zerfallen. Dass er gewissermassen als eine Vorstufe zur elektrolytischen Dissociation zu betrachten ist, wird durch eine demnächst folgende Mitteilung von A. Hantzsch wahrscheinlich gemacht werden.

C. Der Einfluss eines zweites Stoffes auf den Teilungskoëffizienten ist je nach der chemischen Natur dieses Körpers sehr verschieden. Hantzsch und Sebaldt[1]) haben bekanntlich konstatiert, dass das Piperidin, bezw. Amine durch Natron fast vollständig aus der wässerigen Lösung in das nicht wässerige Lösungsmittel verdrängt werden, während die salzsauren Salze entgegen der Erwartung und in scheinbarem Widerspruch mit der Dissociationstheorie keinen Einfluss auf die Verteilung ausüben. Ähnliches fand später W. Gaus[2]) beim Ammoniak; er erklärt die Tensionszunahme der wässerigen Ammoniaklösung bei Anwesenheit von Natron durch eine geringere Lösungstendenz der verdünnten Natronlauge für Ammoniak.

Da diese spezifische Zurückdrängung von Ammoniakbasen durch Natron aus der wässerigen Schicht als eine spezifische Wirkung der Hydroxylionen aufzufassen ist, so wurde deshalb auch untersucht, ob starke Säuren, also Wasserstoffionen, entsprechend wirken, und zwar nicht nur auf indifferente Stoffe, sondern auch auf Stoffe mit abnormen Verteilungskoëffizienten, und endlich auch auf mittelstarke Säuren. In allen Fällen blieb aber eine solche Wirkung, d. i. ein stärkeres Verdrängen des gelösten Stoffes aus der wässerigen Schicht in die nicht wässerige, aus, wobei natürlich für Elektrolyte deren Veränderung durch den Dissociationsrückgang zu berücksichtigen und auszuschalten ist.

Die ursprüngliche Vermutung, dass die *OH*-Ionen der Alkalien eine spezifische zerstörende Wirkung auf die in der wässerigen Lösung anzunehmenden Hydrate der Aminbasen ausüben und aus diesem Grunde im Gegensatz zu den salzsauren Salzen die Base aus der Wasserschicht verdrängen, ist also nicht gerade wahrscheinlich, da dann doch wohl *H*-Ionen ähnlich auf derartige Hydrate wirken sollten. Es ist deshalb die sonderbare Thatsache, dass wässerige Aminlösungen ($NR_3 + n\,H_2O$) ausschliesslich durch *OH*-Ionen des Alkali, nicht aber durch die Ionen des gleichen Amins (R_3NH) (durch Einführung der betreffenden Salze R_3NHCl) verändert werden, als eine ganz spezielle Reaktion wohl so zu erklären, dass man unter Modifikation der ursprünglichen Annahme von A. Hantzsch annimmt:

In der wässerigen Lösung von Ammoniak und Aminen sind von den möglichen Phasen:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 270 (1899).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 236 (1900).

Amin- Ammoniumhydrat

1. R_3N 2. $R_3N \cdot n\,H_2O$ 3. $R_3N{<}^{H}_{OH}$ 4. $R_3NH + OH$

frei Hydrat undissociiert dissociiert

nicht nur die Zustände 1., 2. und 4., sondern auch der Zustand 3., also undissociiertes Ammoniumhydrat in nachweisbarer Menge vorhanden. Denn nur unter dieser Annahme lässt sich erklären, dass gerade Lösungen organischer Basen, auch wenn sie nicht oder kaum mehr dissociiert sind, im Gegensatz zu anderen „Hydraten" gegenüber starken Basen empfindlich sind. Diese spezifische Wirkung der *OH*-Ionen wird sich danach auf einen nur in wässerigen Aminlösungen existierenden Körper, d. i. auf das undissociierte Ammoniumhydrat erstrecken, und es ist deshalb wahrscheinlich, dass die Alkalien die Aminbasen deshalb aus der wässerigen Schicht verdrängen, weil sie das undissociierte Ammoniumhydrat, das natürlich wie die Alkalihydrate in indifferenten Flüssigkeiten unlöslich sein wird, in Wasser und das Amin spalten, und damit, durch Vergrösserung der Menge des in dem nicht wässerigen Lösungsmittel löslichen Stoffes, das Verteilungsverhältnis zu Ungunsten des Wassers verschieben.

Experimenteller Teil.

Der exakten Bestimmung des Teilungskoëffizienten bei leicht flüchtigen Substanzen wie den Aminen bereitet die grosse Flüchtigkeit dieser Stoffe einige Schwierigkeiten. Die Verdunstung der gelösten Substanz muss auf alle Fälle vermieden werden; denn selbst wenn man annehmen wollte, dass unter sonst gleichen Verhältnissen die Verdunstung des Amins aus beiden Lösungsmitteln gleich stark wäre, so werden doch durch die Verdunstung die Lösungen verdünnter; da nun, wie später gezeigt werden wird, eine Zunahme der Verdünnung auch eine Zunahme des Teilungskoëffizienten bedingt, so können die Bestimmungen ungenau werden; unter Umständen kann sogar eine solche scheinbare Zunahme von *k* durch Verdunstungsfehler eine Abnahme von *k* durch Temperatursteigerung kompensieren und dadurch den Teilungskoëffizienten fälschlich konstant erscheinen lassen [1]).

Diese Verdunstungsfehler werden durch folgende Versuchsanordnung fast völlig vermieden: Ein kleiner Scheidetrichter von 100 ccm Inhalt wird mit der wässerigen Lösung von bekanntem Gehalt des zu

[1]) In diesem Umstand dürfte der Grund zu suchen sein, weshalb Hantzsch und Sebaldt den Teilungskoëffizienten des Trimethylamins schon von etwa 60° konstant fanden, während derselbe auch von da doch noch langsam abnimmt.

verteilenden Stoffes und mit einer gemessenen Menge des zweiten Lösungsmittels beschickt und sofort fest verschlossen; bei Temperaturen von 50° an muss der Stopfen mit Draht festgebunden werden, da er sonst leicht herausgeschleudert wird. Alsdann wird der Trichter in einem Wasserbade auf die gewünschte Temperatur erhitzt, 10 Sekunden zur Herstellung des Gleichgewichts kräftig geschüttelt und in ein Bad von konstanter Temperatur so lange eingetaucht, bis sich die beiden Schichten vollständig getrennt haben, was natürlich je nach der Temperatur und der Natur der beiden Flüssigkeiten verschieden lange dauert. Hierauf wird der Scheidetrichter schnell mit Hilfe eines Gummistopfens luftdicht auf den einen Tubus einer zweifach tubulierten Flasche gesetzt, welche ein bestimmtes Volum titrierter Säure enthält, und welche durch ein Hahnrohr am zweiten Tubus in 1—2 Sekunden genügend evakuiert werden kann. Nachdem dies geschehen und der zum Vakuum führende Hahn wieder geschlossen ist, wird der Hahn des Scheidetrichters geöffnet und die untere Schicht der Aminlösung in die in der Flasche enthaltene überschüssige Säure abgezogen. Hierauf wird — meist in beiden Lösungsmitteln — die Menge des Amins durch Titration bestimmt. Auf diese Weise gelingt es, sogar bei dem sehr flüchtigen Trimethylamin die Verdunstung selbst bis zu 90° fast vollständig zu verhüten.

Bei der Trennung der Schichten ist möglichst schnell zu verfahren, damit sich währenddessen die Temperatur möglichst wenig ändert. Die Hauptmenge der unteren Schicht wurde deshalb möglichst rasch entfernt und die geringe Menge der an den Trichterwandungen haftenden Tröpfchen durch Umschwenken vereinigt und ebenfalls abgezogen. Die Temperatur sinkt während dieser Operation ein wenig, doch wird diese nachträgliche Temperaturänderung das einmal hergestellte Gleichgewicht in den bereits scharf getrennten Schichten kaum stören. Alle im folgenden mitgeteilten Versuchsergebnisse wurden nach dieser Methode erhalten; bei nicht flüchtigen Substanzen konnte natürlich von der Anwendung des Vakuums abgesehen werden. Je zwei auf diese Weise ausgeführte Versuchsreihen stimmten recht gut überein; die im folgenden gegebenen Zahlen sind das Mittel aus je zwei getrennt ausgeführten Versuchsreihen.

Zur Berechnung der Versuchsergebnisse ist Folgendes zu bemerken. Während Nernst als Konzentrationen c_1 und c_2 angiebt, wieviel Gramm der Substanz in jedem der beiden Lösungsmittel enthalten ist, und Hantzsch und Sebaldt mit c_1 und c_2 die in der angewendeten Menge Lösungsmittel enthaltenen g-Mol bezeichnen, schien

es zweckmässiger, mit c_1 und c_2 die in einem Liter der betreffenden Lösung enthaltenen g-Mol des gelösten Stoffes zu bezeichnen. Es bedeutet also im folgenden stets:

c_1 die Anzahl der g-Mol in 1 Liter der wässerigen Lösung nach der Verteilung;

c_2 die Anzahl der g-Mol in 1 Liter des zweiten Lösungsmittels nach der Verteilung;

k den Teilungskoëffizienten $\frac{c_1}{c_2}$, resp. $\frac{c_1(1-x)}{c_2}$;

x den Dissociationsgrad in der wässerigen Schicht nach der Verteilung;

t die Versuchstemperatur;

v die Anzahl Liter der ursprünglichen Lösung, in der ein g-Mol der Substanz gelöst war;

$\frac{\Delta k}{\Delta t}\%$ den Temperaturkoëffizienten, d. i. die Änderung des Teilungskoëffizienten für 1° Temperaturänderung ausgedrückt in Prozenten der beobachteten Gesamtdifferenz (z. B. $k_0 - k_{100}$).

Aus $\frac{\Delta k}{\Delta t}\%$ erkennt man sehr gut die Art des Temperatureinflusses bei verschiedenen Substanzen, indem sich auch bei verschieden grosser Gesamtdifferenz ein gleichartiger Temperatureinfluss durch mehr oder weniger gleichmässige Abnahme dieser Grössen bemerkbar macht. Die Grösse $\frac{\Delta c_1}{\Delta t}$, welche Hantzsch und Sebaldt benutzten, ist zum Vergleich des Temperatureinflusses auf zwei verschiedene gelöste Stoffe weniger geeignet, wie sich aus folgender Betrachtung ergiebt. Sinkt z. B. bei einer Substanz A c_1 innerhalb 10 Grad von 90 % auf 80 %, so ist:

$$\left.\begin{array}{l} c_1 \text{ bei } 10° = 90\,\%,\ c_2 = 10\,\%, \text{ also } k = \frac{90}{10} = 9 \\ c_1 \text{ „ } 20° = 80\,\%,\ c_2 = 20\,\%, \text{ „ } k = \frac{80}{20} = 4 \end{array}\right\} \frac{\Delta k}{\Delta t} = \frac{5}{10} = 0{\cdot}5.$$

Es ist also $\frac{\Delta k}{\Delta t} = 0{\cdot}5$ und $\frac{\Delta c_1}{\Delta t} = 1$.

Bei einer anderen Substanz b sinke nun c_1 innerhalb 10° ebenfalls um 10 %, aber dieses Mal von 20 % auf 10 %; dann ist natürlich wieder $\frac{\Delta c_1}{\Delta t} = 1$, $\frac{\Delta k}{\Delta t}$ aber gleich 0·014, denn:

$$\left.\begin{array}{l} c_1 \text{ bei } 10° = 20\,\%,\ c_2 = 80\,\%;\ k = \frac{20}{80} = 0{\cdot}25 \\ c_1 \text{ „ } 20° = 10\,\%,\ c_2 = 90\,\%;\ k = \frac{10}{90} = 0{\cdot}11 \end{array}\right\} \frac{\Delta k}{\Delta t} = \frac{0{\cdot}14}{10} = 0{\cdot}014.$$

Während also in beiden Fällen $\frac{\Delta c_1}{\Delta t} = 1$ ist, differiert $\frac{\Delta k}{\Delta t}$ sehr erheblich.

1. Körper mit konstantem Teilungskoëffizienten.

Bei den folgenden, möglichst heterogenen Körperklassen entnommenen Substanzen ändert sich der Teilungskoëffizient, gemäss dem Verteilungssatz, wenig oder garnicht mit der Temperatur. Absolute Konstanz ist freilich nicht vorhanden und auch nicht zu erwarten, da bekanntlich eine gegenseitige Löslichkeit der Lösungsmittel vorhanden und dieselbe mit der Temperatur veränderlich ist; k ist aber durchweg fast konstant. Diese Körper sind also nach den vorhergehenden Entwickelungen nicht nur in dem indifferenten Lösungsmittel, sondern auch im Wasser als solche gelöst.

Quecksilberchlorid.

Da genaue massanalytische Methoden zur Quecksilberbestimmung nicht bekannt sind, wurde das Quecksilber in der Wasserschicht als Sulfid gewichtsanalytisch bestimmt — die von Hantzsch und Sebaldt angegebene Titrationsmethode versagte bei grösseren Verdünnungen —; c_2 wurde in allen Fällen aus der Differenz berechnet. k ist von der Temperatur innerhalb weiter Grenzen nahezu unabhängig.

Tabelle 1.

Wasser ← Quecksilberchlorid → Toluol. $v = 16$

t	c_1	c_2	$c_1 + c_2$	% im Wasser	% im Toluol	$k = \frac{c_1}{c_2}$
0	0·0578	0·0047	0·0625	92·5	7·5	12·35
10	0·0575	0·0050	„	92·05	7·95	11·60
20	0·0576	0·0050	„	91·96	8·04	11·40
30	0·0574	0·0051	„	91·78	8·22	11·20
50	0·0573	0·0052	„	91·75	8·25	11·25

Mittel: $k = 11·20$.

Blausäure.

Entgegen den Versuchen von Sebaldt erwies sich auch der Teilungskoëffizient der Blausäure zwischen Wasser und Benzol von der Temperatur unabhängig.

Tabelle 2.

Wasser ← Blausäure → Benzol. $v = 13·8$

t	c_1	c_2	$c_1 + c_2$	% im Wasser	% im Benzol	$k = \frac{c_1}{c_2}$
7	0·0574	0·0148	0·0722	79·5	20·5	3·88
20	0·0572	0·0154	0·0726	78·8	21·2	3·72

Die Blausäure wurde nach der Neutralisation mit Natron mit $^1/_{10}$-norm. Silbernitrat und Kochsalz als Indikator titriert.

Äthylencyanid.

Mangels einer guten analytischen Methode wurde der in das Chloroform übergegangene Anteil (c_2) durch Eindampfen der Lösung und Trocknen bis zur Gewichtskonstanz bestimmt; der im Wasser gelöste Anteil (c_1) wurde aus der Differenz bestimmt, was nach Vorversuchen genügend genau ist.

k ist auch hier fast konstant.

Tabelle 3.

Wasser ← Äthylencyanid → Chloroform. $v = 8$

t	c_1	c_2	$c_1 + c_2$	% im Wasser	% im Chloroform	$k = \frac{c_1}{c_2}$
0	0·0786	0·0464	0·125	62·88	37·12	1·69
10	0·0787	0·0463	„	63·00	37·00	1·70
20	0·0791	0·0459	„	63·12	36·88	1·72
					Mittel:	$k = 1·7$

Aceton.

Das Aceton wurde nach der Methode von Messinger[1]) in beiden Schichten bestimmt, die ohne Benutzung des Vakuumapparates getrennt worden waren; geringe Verdunstung konnte nicht verhindert werden, weshalb die k-Werte etwas schwanken.

Tabelle 4.

Wasser ← Aceton → Toluol. $v = 18·5$

t	c_1	c_2	$c_1 + c_2$	% im Wasser	% im Toluol	$k = \frac{c_1}{c_2}$
0	0·0363	0·0173	0·0537	67·7	32·3	2·09
10	0·0345	0·0165	0·0512	67·7	32·3	2·10
20	0·0338	0·0165	0·0503	67·2	32·8	2·05
30	0·0322	0·0165	0·0487	66·1	33·9	1·95
					Mittel	$k = 2·05$

Formaldehyd.

Die Bestimmung des Formaldehyds geschah in beiden Schichten nach der Methode von Romijn[2]) durch Titration mit Jod und Thiosulfat.

Tabelle 5.

Wasser ← Formaldehyd → Äther. $v = 15·5$

t	c_1	c_2	$c_1 + c_2$	% im Wasser	% im Äther	$k = \frac{c_1}{c_2}$
0	0·0577	0·0068	0·0645	89·5	10·5	8·5
10	0·0582	0·0063	0·0645	90·2	9·8	9·23
20	0·0582	0·0063	0·0645	90·2	9·8	9·23
					Mittel:	$k = 9·0$

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **21,** 3366 (1888).

[2]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **36,** 18 (1897).

Chloralhydrat.

Quantitative Bestimmung in beiden Schichten nach der Methode von Victor Meyer[1]).

Tabelle 6a.

Wasser ← Chloralhydrat → Äther. $v = 1{\cdot}06$

t	c_1	c_2	$c_1 + c_2$	% im Wasser	% im Äther	$k = \frac{c_1}{c_2}$
0	0·178	0·764	0·942	18·9	81·1	0·233
10	0·178	0·764	0·942	18·9	81·1	0·233
20	0·180	0·766	0·946	19·0	81·0	0·235
30	0·180	0·766	0·944	19·1	80·9	0·236

Tabelle 6b.

Wasser ← Chloralhydrat → Toluol.

t	c_1	c_2	$c_1 + c_2$	% im Wasser	% im Toluol	$k = \frac{c_1}{c_2}$
0	0·820	0·011	0·831	98·6	1·33	74·5
10	0·710	0·011	0·721	98·6	1·4	64·5
20	0·870	0·015	0·885	98·3	1·7	58·0

Zwischen Wasser und Äther ist k beim Chloralhydrat also vorzüglich konstant, zwischen Wasser und Toluol allerdings weit weniger; doch ist hierbei zu berücksichtigen, dass das Teilungsverhältnis sehr ungünstig, der Teilungskoëffizient also gegen kleine Versuchsfehler sehr empfindlich ist. Betrachtet man die in beiden Schichten enthaltenen Mengen Chloral, so ändern sich dieselben zwischen 0 und 20° nur um 0·3%, so dass die Verteilung auch hier von der Temperatur fast unabhängig erscheint. In Äther wie in Toluol ist Chloralhydrat als solches löslich[2]), denn eine solche Lösung färbt eine wässerige Lösung von fuchsinschwefliger Säure beim Schütteln nur ganz wenig, während eine Lösung von wasserfreiem Chloral in Toluol die Lösung von fuchsinschwefliger Säure stark rot färbt: aus der wässerigen Lösung von Chloralhydrat geht also beim Schütteln mit Äther oder Toluol das Chloralhydrat als solches in diese Lösungsmittel über.

2. Körper mit veränderlichem Teilungskoëffizienten.

A. Einfluss der Temperatur.

Hantzsch und Sebaldt haben schon folgendes konstatiert: Das Teilungsverhältnis von Ammoniak zwischen Wasser und Luft ist so un-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **6**, 600 (1873).

[2]) Vgl. auch Rudolphi, Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 446 (1901).

günstig, dass sich eine Änderung desselben mit der Konzentration nicht sicher ermitteln liess. Dagegen wird das System Wasser ← Ammoniak → Chloroform durch Änderung der Konzentration nicht merklich, wohl aber durch Änderung der Temperatur stark beeinflusst. Ähnliches wurde beim Trimethylamin und Triäthylamin gefunden, doch waren diese Versuche, namentlich bei höheren Temperaturen, durch Verdunstungsfehler beeinflusst; deshalb wurde mit dem oben beschriebenen, verbesserten Apparat die Verteilung einiger Amine namentlich bei hoher Temperatur nochmals genau untersucht.

Trimethylamin.

Bei der Bestimmung des Temperaturkoëffizienten wurde für alle Versuche ein und dieselbe, reine Trimethylaminlösung — ca. $v\,14$ — benutzt. Zu jedem Versuch wurden 25 ccm Lösung und 25 ccm Toluol angewendet; beide Schichten wurden mit $^1/_{20}$-norm. Schwefelsäure und $^1/_{20}$-norm. Sodalösung titriert, und zwar stets in ihrer Gesamtheit. Indikator: Methylorange; Umschlag scharf. Die Resultate sind in Tabelle 7 zusammengestellt; bei der Berechnung von k wurde der dissociierte Anteil aus den Tabellen von Bredig ermittelt und abgezogen.

Tabelle 7.

Wasser ← Trimethylamin → Toluol. $v = 14$

t	c_1	c_2	$c_1 + c_2$	$100\,x$	% im Wasser	% im Toluol	$k = \frac{c_1(1-x)}{c_2}$	$\frac{\Delta k}{\Delta t}$ %
0	0·0629	0·0084	0·0713	3·31	88·2	11·8	7·24	4·3
10	0·0582	0·0130	0·0712	3·45	81·7	18·3	4·32	2·3
20	0·0535	0·0187	0·0722	3·60	74·1	25·9	2·76	1·3
30	0·0477	0·0238	0·0715	3·80	66·7	33·3	1·93	0·9
40	0·0417	0·0300	0·0717	4·10	58·0	41·9	1·33	0·7
50	0·0360	0·0350	0·0710	4·40	50·7	49·3	0·983	0·3
60	0·0322	0·0386	0·0708	4·70	45·5	54·5	0·795	0·3
70	0·0270	0·0431	0·0701	5·10	38·5	61·5	0·595	0·16
80	0·0233	0·0454	0·0687	5·45	33·9	66·1	0·485	0·05
90	0·0225	0·0474	0·0699	5·55	32·2	67·8	0·448	
100							[0·420 extrapoliert]	

Aus dieser Tabelle ergiebt sich folgendes: mit steigender Temperatur nimmt k sehr stark ab; die Abnahme wird für je 1° Temperaturerhöhung regelmässig kleiner, bis sie etwa zwischen 90 und 100° annähernd gleich Null wird. Zwar konnte der Wert für 100° nicht experimentell ermittelt werden, wohl aber bei der geringen Abnahme zwischen 70 — 90° ohne erheblichen Fehler graphisch extrapoliert werden. k wird also nicht nach Sebaldts Versuchen bei etwa 60° konstant [1],

[1]) Loc. cit. Seite 280.

sondern nimmt, obgleich nur noch wenig, bis zu 100° ab; diese neu ermittelten Werte sind sicher die genaueren, erstens weil bei diesen Versuchen die Verdunstungsfehler fast ganz vermieden wurden, wie sich aus der guten Übereinstimmung von $c_1 + c_2$ (Spalte 4 der Tabelle) ergiebt, und zweitens weil auch bei den übrigen Aminen k bis zu 100° regelmässig abnimmt.

Triäthylamin.

Die Versuche wurden genau wie beim Trimethylamin ausgeführt und ergaben folgendes (siehe Tabelle Seite 721).

Das Resultat ist das erwartete; k nimmt mit steigender Temperatur in derselben Weise ab wie beim Trimethylamin.

Tabelle 8.

Wasser ← Triäthylamin → Toluol. $v = 16$

t	c_1	c_2	$c_1 + c_2$	$100\,x$	% im Wasser	% im Toluol	$k = \frac{c_1(1-x)}{c_2}$	$\frac{\Delta k}{\Delta t}$ %
0	0·0203	0·0429	0·0632	15·6	32·1	67·9	0·395	
10	0·0141	0·0492	0·0633	19·3	22·3	77·7	0·231	4·9
20	0·0113	0·0520	0·0632	21·3	17·9	82·1	0·171	1·8
30	0·0087	0·0533	0·0630	23·8	14·1	85·9	0·122	1·4
40	0·0078	0·0551	0·0629	24·4	12·5	87·5	0·107	0·5
50	0·0069	0·0560	0·0629	26·3	11·0	89·0	0·092	0·5
60	0·0064	0·0562	0·0626	27·1	10·4	89·6	0·086	0·4
70	0·0058	0·0567	0·0626	28·2	9·4	90·6	0·074	0·2
90	0·0050	0·0575	0·0625	30·1	8·0	92·0	0·061	0·2
100							[0·057 extrapoliert]	

Pyridin.

Verwendet wurde reine Pyridinlösung, hergestellt aus dem reinen Quecksilbersalz durch Zersetzen mit Natronlauge und Destillation der erhaltenen wässerigen Lösung. Die Titration mit $^1/_{20}$-norm. Schwefelsäure und $^1/_{20}$-norm. Soda und Methylorange als Indikator ist genügend scharf, wenn man immer auf denselben Farbton titriert.

k nimmt auch hier wieder in ähnlicher Weise ab (Seite 47).

1, 3, 5-Trimethylpyridin (Collidin)

nach derselben Methode untersucht, ergab, dass k wiederum mit steigender Temperatur abnimmt, doch ist die Differenz für 1° durchschnittlich bedeutend geringer, wie bei den übrigen Aminen (Seite 47).

Tabelle 9.

Wasser ← Pyridin → Toluol. $v = 28{\cdot}6$

t	c_1	c_2	$c_1 + c_2$	% im Wasser	% im Toluol	$k = \frac{c_1}{c_2}$	$\frac{\Delta k}{\Delta t}$ %
0	0·0168	0·0201	0·0370	45·5	54·5	0·840	
10	0·0135	0·0215	0·0349	38·6	61·4	0·627	3·9
20	0·0111	0·0228	0·0348	34·6	65·4	0·529	1·6
30	0·0108	0·0234	0·0341	31·5	68·5	0·461	1·1
40	0·0101	0·0245	0·0345	29·1	70·9	0·411	0·8
50	0·0096	0·0252	0·0347	27·4	72·6	0·380	0·5
60	0·0091	0·0257	0·0347	26·0	74·0	0·353	0·45
70	0·0085	0·0263	0·0348	24·4	75·6	0·324	0·48
90	0·0082	0·0266	0·0348	23·6	76·4	0·307	0·14
100						[0·300 extrapoliert]	

Tabelle 10.

Wasser ← Collidin → Toluol. $v = 16{\cdot}3$

t	c_1	c_2	$c_1 + c_2$	% im Wasser	% im Toluol	$k = \frac{c_1}{c_2}$	$\frac{\Delta k}{\Delta t}$ %
0	0·0035	0·0580	0·0615	5·7	94·3	0·0603	
10	0·0026	0·0587	0·0613	4·2	95·8	0·0443	4·2
20	0·0022	0·0588	0·0610	3·6	96·4	0·0374	2·2
30	0·0020	0·0594	0·0614	3·3	96·7	0·0337	1·2
50	0·0017	0·0596	0·0613	2·8	97·2	0·0285	0·7
70	0·0015	0·0597	0·0612	2·5	97·5	0·0251	0·44
90	0·0013	0·0598	0·0611	2·2	97·8	0·0218	0·40

Diskussion der Versuchsergebnisse bei den Aminen.

Bei allen untersuchten Aminen zeigt sich übereinstimmend eine entschiedene Abnahme des Teilungskoëffizienten mit steigender Temperatur; diese Abnahme ist sehr erheblich beim Trimethylamin, weniger stark beim Triäthylamin und Pyridin und nur gering beim Collidin. Von 0—90° beträgt nämlich die Abnahme des Amins in der wässerigen Schicht:

für	Trimethylamin	56 % der Gesamtmenge
„	Triäthylamin	24·1% „ „
„	Pyridin	21·9% „ „
„	Collidin	3·5% „ „ .

Die Abnahme des Teilungskoëffizienten mit steigender Temperatur, bezw. die abnehmende Menge des in Wasser gelösten Anteiles kann unmöglich durch Änderung des Dissociationsgrades verursacht sein, da derselbe sich nach Hantzsch und Graul[1]) bei Aminen nur wenig

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 296 (1899).

ändern und beim Pyridin bekanntlich fast gleich Null ist. Die Ursache muss also auf einer Veränderung des Zustandes mindestens in einem der beiden Lösungsmittel beruhen. Um die Frage zu entscheiden, in welchem der beiden Lösungsmittel diese Veränderung vor sich geht, wurde der Einfluss der Temperatur auf das System Wasser ← Trimethylamin → Äther in der üblichen Weise untersucht.

Tabelle 11.

Wasser ← Trimethylamin → Äther.

t	c_1	c_2	$c_1 + c_2$	$100\,x$	% im Wasser	% im Äther	$k = \frac{c_1(1-x)}{c_2}$
0	0·0539	0·0082	0·0621	3·6	86·8	13·2	6·33
10	0·0498	0·0124	0·0622	3·8	80·0	20·0	3·86
20	0·0444	0·0178	0·0622	3·95	71·4	28·6	2·40
30	0·0394	0·0228	0·0622	4·25	63·3	36·7	1·66

Die k-Werte nehmen in derselben Weise ab, wie bei dem System Wasser ← Trimethylamin → Toluol (vergl. Tabelle 7): es ist also ohne Einfluss, ob das Toluol durch Äther ersetzt wird; danach wird die Änderung des Teilungskoëffizienten durch eine Zustandsänderung in der wässerigen Lösung veranlasst werden.

Dass die Temperatur auf die Verteilung aller Amine stets in demselben Sinne einwirkt, sieht man schon aus einem Vergleich der in den Tabellen aufgeführten Temperaturkoëffizienten $\frac{\Delta k}{\Delta t}{}^{0}_{0}$, noch besser aber aus den folgenden graphischen Darstellungen. Als Abscissen des Koordinatensystems sind die Versuchstemperaturen aufgetragen, als Ordinaten die gefundenen k-Werte; die Schnittpunkte sind durch eine Kurve verbunden. Das Längenverhältnis $t : k$ musste für die einzelnen Amine verschieden gewählt werden — es ist bei den betreffenden Figuren angegeben —, doch hat dies natürlich auf die Art der Kurve keinen Einfluss.

Die so erhaltenen Kurven sind in Fig. 1 und 2 dargestellt; ihre grosse Ähnlichkeit fällt sofort in die Augen. Figur 2 zeigt besonders deutlich das gleiche Verhalten der Systeme Wasser ← Trimethylamin → Toluol und Wasser ← Trimethylamin → Äther; die Kurve des letzteren Systems nähert sich bei 30°, also nahe dem Siedepunkte des Äthers, durchaus noch nicht einem Grenzwert, vielmehr lässt sich aus dem parallelen Verlauf mit der Kurve des ersten Systems vermuten, dass auch für das System Wasser ← Trimethylamin → Äther k erst bei 100° annähernd konstant werden würde.

Die Abnahme der Lösungstendenz des Wassers für Amine mit

steigender Temperatur auf einen Zerfall von Doppelmolekülen in der Wasserschicht zurückzuführen, ist wegen kryoskopischer Versuche von Paternò[1]), Burch und Marsh[2]), Bruni[3]), Hantzsch und Sebaldt[4])

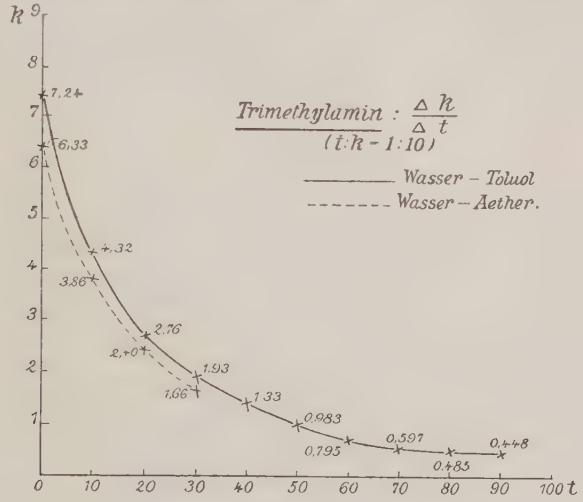


Fig. 1.

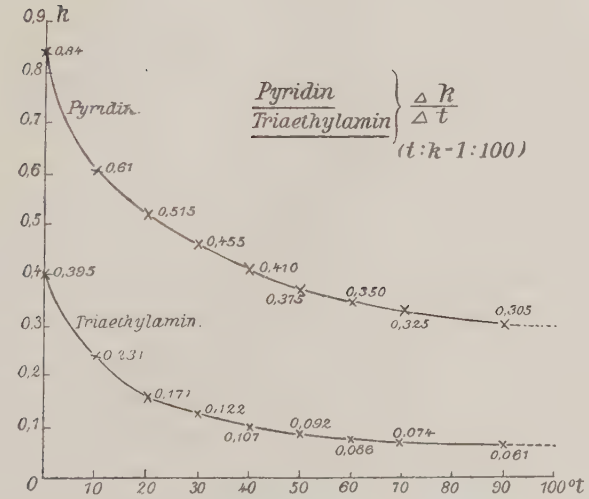


Fig. 2.

nicht möglich, da danach höchstens geringe Mengen von Doppelmolekülen in Aminlösungen bei den gewählten geringen Konzentrationen

[1]) Gazz. chim. ital. **19**, 664 (1889). [2]) Journ. of Chem. Soc. 1889, 56.
[3]) Gazz. chim. ital. **28**, 259 (1898). [4]) Zeitschr. f. physik. Ch. **30**, 278 (1899).

enthalten sind. Man hat also eine spezifische Wirkung zwischen Wasser und Amin, also die Bildung von Hydraten in dem im allgemeinen Teil erörterten Sinne anzunehmen, d. i. von lockeren Verbindungen nach unbestimmten Verhältnissen, die, an sich in dem nicht wässerigen Lösungsmittel unlöslich, in wässeriger Lösung mit zunehmender Temperatur zerfallen und beim Zerfall durch Vermehrung der Menge des freien Amins auch den in dem zweiten Lösungsmittel löslichen Anteil vermehren.

Bei dem Punkt, bei welchem k nahezu konstant wird, ist also die Phase, welche vorher die Abnahme bedingte, nahezu verschwunden. Alle oben angeführten und später folgenden Versuche zeigen nun, dass dieser Punkt übereinstimmend etwa bei 100° erreicht wird. Dadurch gewinnt die spezielle Annahme, dass diese Phase in Wirklichkeit eine Hydratbildung ist, sehr an Wahrscheinlichkeit.

Bei allen Aminen wirkt die Temperatur zwar qualitativ in demselben Sinne, quantitativ aber verschieden, was durch mehr oder weniger grosse Neigung zur Hydratbildung zu erklären ist.

Äthylendiamin und Hydrazin lassen sich aus wässeriger Lösung durch Äther nur in Spuren extrahieren — gestatten also weder den Teilungs-, noch den Temperaturkoëffizienten zu bestimmen —, was wohl darin seinen Grund hat, dass bei diesen Substanzen die Neigung zur Hydratbildung sehr gross ist; damit stimmt sehr gut überein, dass vom Äthylendiamin sowohl wie vom Hydrazin wohl charakterisierte äusserst beständige Hydrate $C_2H_4(NH_2)_2.H_2O$, resp. $N_2H_4.H_2O$ existieren.

Die Frage nach der chemischen Natur dieser Hydrate von Aminen lässt sich durch Verteilungsversuche natürlich nicht entscheiden; die in Frage kommenden Verbindungen können nämlich sowohl Aminhydrate, z. B. $N(CH_3)_3.(H_2O)_x$, als auch Hydroxylverbindungen, d. i. Ammoniumhydrate, z. B. $N(CH_3)_3H.OH$, endlich aber auch Verbindungen beider sein; alle könnten die beobachteten Veränderungen des Teilungskoëffizienten veranlassen. Dass aber ausser den undissociierten Ammoniumhydraten auch wirkliche Aminhydrate vorliegen, dafür spricht, dass nach sogleich folgenden Versuchen auch das Brom, welches bekanntlich feste Hydrate bildet, und für welches gar keine Hydroxylverbindungen konstruiert werden können, seinen Teilungskoëffizienten in derselben Weise mit der Temperatur ändert, wie die Amine.

Es bleibt nur noch die Frage zu entscheiden, ob etwa neben der Hydratbildung auch eine Verbindung des Amins mit dem zweiten Lösungsmittel einherläuft und den Teilungskoëffizienten beeinflusst. Da aber zwei nicht wässerige Lösungsmittel, die sich gegenseitig wenig

lösen, nicht existieren, mussten wir uns mit dem System: Toluol - Luft begnügen, obwohl die erhebliche gegenseitige Löslichkeit Toluoldampf in Luft ziemlich störend wirkte. Die Ausführung der Versuche geschah in der beim Brom näher beschriebenen Weise: bei jedem Versuch betrug die Toluolmenge 25 ccm, der Luftraum 215 ccm. Titriert wurde mit $^1/_{20}$-norm. Schwefelsäure und $^1/_{20}$-norm. Soda. Indikator: Methylorange.

Tabelle 12.

Toluol ← Ammoniak → Luft.

t	c_1	c_2	% im Toluol	% in der Luft	$k = \frac{c_1}{c_2}$	$\frac{\Delta k}{\Delta t}$ %
0	0·0215	0·00233	90·2	9·8	9·23	
10	0·0210	0·00256	89·2	10·8	8·20	3·3
20	0·0192	0·00265	87·9	12·1	7·24	3·3
30	0·0168	0·00272	86·0	14·0	6·20	3·3

k ist also zwar nicht konstant, nimmt aber bei 30° Temperaturerhöhung nur wenig ab; es sind bei 30° nur 4 % Ammoniak weniger als bei 0° in der Toluolschicht: k ändert sich ferner im Gegensatz zu den Systemen mit einer wässerigen Phase proportional mit der Temperatur, wie sich aus der Konstanz von $\frac{\Delta k}{\Delta t}$ % ergiebt: man darf also annehmen, dass die beobachtete kleine Änderung nicht durch die Existenz von Verbindungen des Ammoniaks mit dem Toluol, sondern lediglich durch Fehler in der Methode — besonders durch die gegenseitige Löslichkeit der Lösungsmittel veranlasst ist.

Halogene.

Von den zu untersuchenden Halogenen schied natürlich das Chlor aus naheliegenden Gründen aus, zumal nach Arbeiten von Jakowkin[1]) in der wässerigen Chlorlösung ein Gleichgewicht von der Form:

$$Cl_2, H_2O \rightleftarrows ClOH + HCl$$

besteht; also viel kompliziertere Verhältnisse vorliegen.

Brom.

Zur Bestimmung des Temperaturkoëffizienten der Verteilung ist das System Wasser—Schwefelkohlenstoff wegen des niedrigen Siedepunktes des letzteren wenig geeignet; andere Lösungsmittel, wie Chloroform, Benzol, Toluol, entziehen schon bei gewöhnlicher Temperatur dem Wasser fast das gesamte Brom, so dass das Teilungsverhältnis nicht

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 518 (1897).

scharf genug bestimmt werden kann. Gewählt wurde deshalb das System:

Wasser ← Brom → Luft.

Zur Ausführung der Versuche wurde ein grosser Scheidetrichter von 1150 ccm Inhalt mit 50 ccm Bromwasser beschickt, durch einen mit Glashahn versehenen Gummistopfen fest verschlossen und in einem Wasserbade auf die gewünschte Temperatur erwärmt. Alsdann wurde der über dem Luftraum befindliche Hahn einen Augenblick geöffnet und dadurch Druckausgleich bewirkt; dann erst wurde kräftig geschüttelt, um das Gleichgewicht herzustellen. Die untere Wasserschicht wurde dann vermittelst des Vakuums mit dem auf Seite 40 beschriebenen Apparat direkt in überschüssige Jodkaliumlösung abfliessen gelassen; um eine Änderung des Gleichgewichts durch die während des Abfliessens eintretende Verdünnung des Luftvolums zu verhindern, wurde der obere Hahn des Trichters gleichzeitig geöffnet. In den Trichter wurde dann überschüssige Jodkaliumlösung hineingepresst, um das in den Luftraum übergegangene Brom zu binden; der durch Adhäsion des Bromwassers an den Trichterwandungen entstehende Fehler wurde bestimmt und in Abrechnung gebracht; er ist übrigens nur gering. Das ausgeschiedene Jod wurde in beiden Schichten mit $^1/_{20}$-normaler Thiosulfatlösung titriert.

Bei der Bestimmung des Temperaturkoëffizienten ändert sich die Konzentration der Versuchslösung ein wenig, weil vor Herstellung des Gleichgewichtszustandes mit der Luft, welche zur Ausgleichung des Druckes entfernt wurde, etwas Bromdampf entweicht; doch hat das deshalb keinen Einfluss, weil der Teilungskoëffizient in diesem Falle durch Konzentrationsänderung nicht beeinflusst wird, wie später gezeigt werden wird.

Tabelle 13.

Wasser ← Brom → Luft.

t	c_1	c_2	% im Wasser	% in der Luft	$k = \frac{c_1}{c_2}$	$\frac{\Delta k}{\Delta t}$ %
0	0·0245	0·00039	98·45	1·55	63·15	
						4·3
10	0·0219	0·00056	97·5	2·5	38·88	
						2·8
20	0·0178	0·00077	95·84	4·16	23·04	
						1·4
30	0·0140	0·00091	93·90	6·10	15·31	
						0·8
40	0·0102	0·00095	91·5	8·55	10·70	
						0·5
50	0·0077	0·00098	88·7	11·30	7·84	
						0·3
60	0·0058	0·00096	85·8	14·20	6·05	

Der Einfluss der Temperatur ist also sehr gross; er ist etwa so stark wie beim Triäthylamin. Aus der Abnahme von $\frac{\Delta k}{\Delta t}$% ersieht man,

dass sich der Teilungskoëffizient genau wie bei den Aminen nicht linear, sondern nach einer hyperbelähnlichen Kurve ändert, wie dies auch die gra-

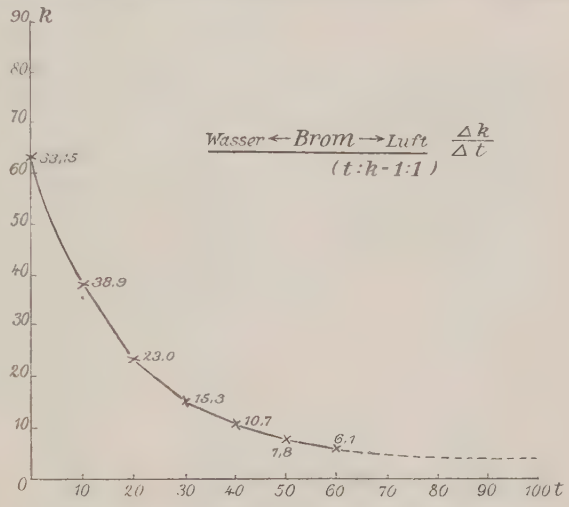


Fig. 3.

graphische Darstellung zeigt; es müssen also auch beim Brom in wässeriger Lösung Hydrate vorhanden sein, entsprechend der Existenz des bekannten, festen Bromhydrats $Br_2 + 10\,H_2O$. In diesem Falle kann man auch über die chemische Natur dieser Verbindungen nicht im Zweifel sein, indem hier Hydroxylverbindungen unmöglich angenommen werden können; die Abnahme von k zeigt also den Zerfall von Bromhydraten $Br_2(H_2O)_{10}$ oder $Br_2(H_2O)_x$ in freies Brom an; bei 100° wird wohl auch hier k konstant werden.

Jod.

Auch für das Jod liessen sich schwer zwei geeignete Lösungsmittel finden. Der wässerigen Jodlösung wird durch die meisten indifferenten Lösungsmittel das Jod so weitgehend entzogen, dass der Temperaturkoëffizient für solche Systeme nicht mehr genau bestimmt werden kann. Günstiger stellt sich das Teilungsverhältnis, wenn man dem Wasser etwa 50% Glycerin zusetzt, oder wenn man statt des Wassers nur Glycerin anwendet. Allerdings wird in letzterem Falle durch die Zähflüssigkeit des Glycerins der Gleichgewichtszustand erst nach längerem Schütteln erreicht; auch tritt die Trennung der Schichten langsamer ein. Nimmt man Äther als zweite Flüssigkeit, so trennen sich die Schichten so langsam, dass nur 10 ccm der rascher geklärten Ätherschicht oben abpipettiert, titriert und c_1 aus der Differenz berechnet werden konnte.

Die gegenseitige Löslichkeit der Lösungsmittel: Äther und Chloroform einerseits und Glycerin andererseits ist zufolge besonders angestellter Versuche nur unerheblich; aus der Konstanz von $c_1 + c_2$ ergiebt sich ferner, dass eine chemische Einwirkung (etwa Oxydation) des Jods auf das Glycerin nicht stattfindet.

Tabelle 14.

($^1/_2$ Wasser + $^1/_2$ Glycerin) ← Jod → Chloroform. $v = 126{\cdot}6$

t	c_1	c_2	$c_1 + c_2$	% im Wasser	$k = \frac{c_1}{c_2}$	$\frac{\Delta k}{\Delta t}$ %
— 10	0·00092	0·0070	0·00788	11·68	0·132	4·2
0	0·00068	0·0072	0·00788	8·63	0·094	1·7
10	0·00058	0·0073	0·00788	7·36	0·0795	1·7
20	0·00048	0·0074	0·00792	6·06	0·0645	1·3
30	0·00040	0·0075	0·00790	5·04	0·0533	0·9
40	0·00034	0·00754	0·00788	4·30	0·0451	0·3
50	0·00032	0·0076	0·00792	4·00	0·0421	

Tabelle 15.

Glycerin ← Jod → Chloroform.

t	c_1	c_2	$c_1 + c_2$	% im Glycerin	$k = \frac{c_1}{c_2}$	$\frac{\Delta k}{\Delta t}$ %
0	0·0119	0·0177	0·0296	41·3	0·675	4·8
10	0·0101	0·0198	0·0299	33·8	0·510	3·2
20	0·0084	0·0213	0·0299	28·3	0·400	1·0
30	0·0079	0·0217	0·0298	26·7	0·364	0·4
40	0·0077	0·0221	0·0297	25·9	0·349	0·5
50	0·0074	0·0226	0·0299	24·7	0·330	

Der starken Abnahme des Teilungskoëffizienten oder der im Glycerin befindlichen Jodmenge entspricht es, dass zufolge von Löslichkeitsbestimmungen, die Herr Dr. E. Voegelen ausgeführt hat, das Verhältnis der Löslichkeit des Jods in beiden Lösungsmitteln ebenfalls mit der Temperatur stark abnimmt, oder, mit anderen Worten, dass die Löslichkeit in Glycerin mit steigender Temperatur weniger rasch zunimmt, als die Löslichkeit in Chloroform. Gefunden wurde:

	In 100 Glycerin (c_1)	In 100 Chloroform (c_2)	c_1 / c_2
bei 0°	0·516 g Jod	1·960 g Jod	0·263
18°	0·673	3·780	0·178
30°	0·851	5·560	0·152

Hierzu ist zu bemerken, dass die Löslichkeit des Jods in Glycerin besonders bei 0° wohl etwas zu hoch gefunden wurde, da wegen der Zähigkeit des Glycerins bei niederen Temperaturen feste Jodpartikelchen sehr lange in der Lösung suspendiert bleiben.

Tabelle 16.

Glycerin ← Jod → Äther.

t	c_1	c_2	$c_1 + c_2$	% im Glycerin	% im Äther	$k = \frac{c_1}{c_2}$
0	0·00566	0 0270	0·03266	17·3	82·7	0·21
30	0·00544	0·0272	0·03266	16·8	83·2	0·20
30	0·00100	0·0051	0·0062	16·4	83·6	0·20

Wie man sieht, ist der Teilungskoëffizient des Jods dann, wenn die nicht wässerige Schicht Chloroform ist, sehr stark, wenn sie Äther ist, fast gar nicht von der Temperatur abhängig.

1. Im System Glycerin ← Jod → Chloroform ist das Jod im Glycerin mit brauner, im Chloroform mit violetter Farbe gelöst. Der Teilungskoëffizient zwischen Chloroform einerseits und Glycerin, bezw. (Glycerin + Wasser) andererseits ändert sich mit der Temperatur wie beim Brom und bei den Aminen. $\frac{\Delta k}{\Delta t}$ % zeigt auch hier die charakteristische Abnahme (Tabelle 14 und 15, und Fig. 4); diese Abnahme wird also auch beim Jod durch die Existenz, bezw. den Zerfall von Verbindungen hydratähnlichen Charakters, also von Jodhydraten und Jodglycerinaten in der braunen Lösung veranlasst sein.

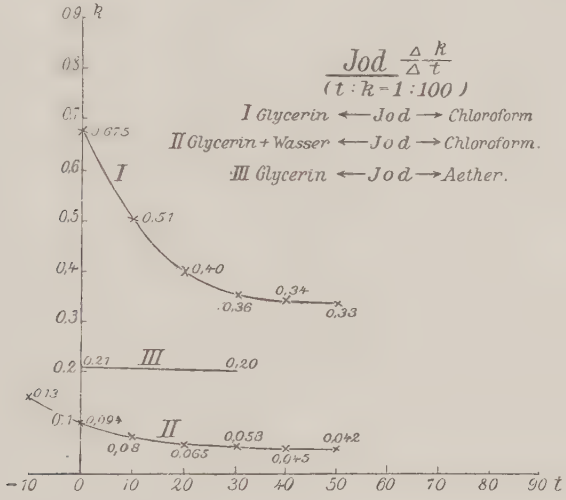


Fig. 4.

2. Im System Glycerin ← Jod → Äther ist das Jod in beiden Schichten mit brauner Farbe gelöst; dies System wird, wie Tab. 16 zeigt, von der Temperatur nicht merklich beeinflusst. Da nun die braune Glycerinlösung „Jod-Glycerinat" enthält, so folgt aus der Konstanz des Teilungskoëffizienten, dass in der braunen Ätherlösung analoge lockere Verbindungen — also „Jodätherate" — existieren, und dass beide durch Temperaturänderungen annähernd gleich stark verändert werden, da ja der Teilungskoëffizient konstant bleibt.

Auf die Bedeutung dieser Erscheinungen beim Jod ist schon im allgemeinen Teil aufmerksam gemacht worden.

Die zahlreichen Versuche, die verschiedene Farbe der Jodlösungen durch Verschiedenheit der Molekulargrösse des Jods in den einzelnen Lösungsmitteln zu erklären, sind bekanntlich durch Beckmann und A. Stock[1]) widerlegt, wonach unzweifelhaft dem Jod in allen Lösungsmitteln die Molekulargrösse J_2 zukommt. Die genannten Autoren nehmen auch bereits die Existenz von Jodverbindungen in den braunen Lösungen an und weisen nach, dass diese Annahme nicht im Widerspruch steht mit geringen chemischen Unterschieden brauner und violetter Lösungen, sowie mit spektroskopischen Beobachtungen[2]).

Es fehlte nur bisher eine Methode, solche Verbindungen mit dem Lösungsmittel nachzuweisen[3]). Wie aber bei den Aminen eingehend auseinandergesetzt ist, hat man aus der Abnahme des Teilungskoëffizienten einer Substanz zwischen Wasser und einem indifferenten Lösungsmittel bei steigender Temperatur auf die Existenz von Verbindungen der gelösten Substanz mit dem Wasser zu schliessen. Hiernach bestehen also spezifische Verbindungen zwischen dem Jod und den Lösungsmitteln vom Wassertypus, welche die braune Färbung dieser Jodlösungen bedingen; Verbindungen, welche die übrigen Lösungsmittel nicht einzugehen vermögen und daher das Jod als solches mit der violetten Farbe seines Dampfes lösen.

Durch die aus diesen Versuchen gefolgerte Existenz von Jodhydraten in braunen Jodlösungen wird auch die von Vaubel[4]) kürzlich gemachte Beobachtung, wonach sich Jod in verdünnter Schwefelsäure mit brauner, in konzentrierter Schwefelsäure mit violetter Farbe löst, einfach dadurch erklärt, dass die in der verdünnten braunen Schwefelsäurelösung enthaltenen Hydrate des Jods mit zunehmender Konzentration der Säure allmählich zerstört werden; das freie Jod färbt dann die konzentrierte Säure violett.

Übrigens können wahrscheinlich auch nicht wässerige Lösungsmittel, obgleich in sehr geringem Grade, ähnlich wirken. So dürfte die rote Farbe der Benzollösung durch gewisse Mengen von Jodbenzolat hervorgebracht werden können, zumal ja auch beim Erstarren dieser Lösungen, auch wenn sie sehr verdünnt sind, rote, feste Lösungen von Jod in Benzol ausfrieren[5]).

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **17**, 107 (1895).
[2]) Loc. cit. 127.
[3]) Nernst, Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 395 (1892).
[4]) Journal f. prakt. Chemie (2) **63**, 384 (1901).
[5]) Beckmann und Stock, Zeitschr. f. physik. Chemie **17**, 120 (1895).

Kohlendioxyd

wurde einerseits zwischen Wasser und Luft, andererseits zwischen Toluol und Luft bei verschiedenen Temperaturen verteilt. Die Versuche wurden in derselben Weise ausgeführt, wie beim Brom, nur wurde das Luftvolum verkleinert, um in beiden Medien annähernd eine gleichgrosse Menge Kohlendioxyd zu haben, was leicht durch Anwendung eines passenden Scheidetrichters erreicht werden konnte. Die quantitative Bestimmung der Kohlensäure wurde in beiden Schichten, und zwar nach der Methode von Pettenkofer ausgeführt.

Tabelle 17.

Wasser ← Kohlendioxyd → Luft.

t	c_1	c_2	% im Wasser	% in der Luft	$k = \frac{c_1}{c_2}$	$\frac{\Delta k}{\Delta t}$ %
0	0·00805	0·00408	66·3	33·7	1·972	
						4·0
10	0·00686	0·00496	58·0	42·0	1·383	
						1·9
20	0·00468	0·00427	52·7	47·3	1·110	
						1·7
30	0·00359	0·00418	46·3	53·7	0·860	
						0·8
40	0·00305	0·00416	42·3	57·7	0·74	
						0·7
50	0·00268	0·00427	38·4	61·6	0·63	
						0·6
70	0·00168	0·00372	31·1	68·9	0·45	
						0·3
90	0·00123	0·00327	27·3	72·7	0·38	

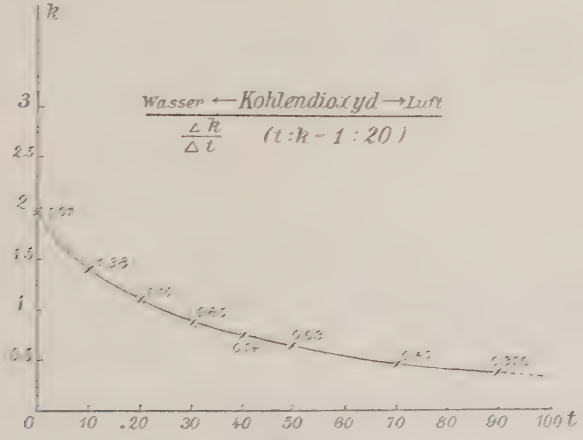


Fig. 5.

Wie man sieht, hat auf das System Wasser ← CO_2 → Luft die Temperatur denselben Einfluss wie auf die Systeme Wasser ← Amyl → Toluol und Wasser ← Brom → Luft. Die Abnahme des in Wasser löslichen Anteiles ist sogar sehr bedeutend, sie beträgt von 0—90° fast 40 %. Man hat also auch in diesem Falle aus der Änderung von k

auf die Existenz von Verbindungen des Kohlendioxyds mit dem Wasser zu schliessen. Ob ausser der Hydroxylverbindung $CO<^{OH}_{OH}$, bezw. deren Hydraten, auch noch Hydrate: $CO_2(H_2O)_x$ vorhanden sind, lässt sich zwar nicht entscheiden, doch wird die Existenz besonders durch die Analogie mit dem Brom wahrscheinlich.

Auch v. Baeyer[1]) spricht auf Grund seiner Versuche über Hydrate des Sulfurylchlorids die Ansicht aus, dass wahrscheinlich in den wässerigen Lösungen des Kohlendioxyds und des Schwefeldioxyds „Hydrate" vorhanden seien.

Tabelle 18.

Toluol ← Kohlendioxyd → Luft.

t	c_1	c_2	% im Toluol	% in der Luft	$k = \frac{c_1}{c_2}$
0	0·0197	0·00609	76·45	23·5	3·25
10	0·0196	0·00605	76·40	23·6	3·17
20	0·0176	0·00614	74·00	26·0	2·86
30	0·0136	0·00614	73·3	26·7	2·75

Bei dem System Toluol ← CO_2 → Luft liegen die Verhältnisse anders; sie sind dafür aber ähnlich wie bei dem System Toluol ← NH_3 → Luft; auch hier sind die k-Werte zwar nicht konstant; doch ist die Abnahme sehr gering und unregelmässig und deshalb wohl auf Fehler zurückzuführen, die besonders durch Verdampfen des Toluols in den Luftraum hinein hervorgerufen werden. Mit Chloroform als Lösungsmittel erzielte ich nicht bessere Resultate.

Eisenrhodanid und Chromrhodanid.

Eisenrhodanid

zeigt nach einem vorläufigen Versuch von Hantzsch und Sebaldt[2]) starke Zunahme von k mit steigender Temperatur; durch eingehende Versuche, deren Ergebnisse in Tabelle 19 enthalten sind, wurde dies bestätigt.

Das Eisenrhodanid wurde erhalten durch Ausäthern einer konzentrierten wässerigen Lösung äquivalenter Mengen Eisenammoniakalaun und Rhodanammonium; die quantitative Bestimmung geschah in beiden Schichten durch Titration mit $^1/_{20}$-norm. Silbernitratlösung nach vorherigem Ansäuern mit Salpetersäure.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 736 (1901).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 286 (1899).

Tabelle 19.

Wasser ← Eisenrhodanid → Äther. $v = 39{\cdot}1$

t	c_1	c_2	$c_1 + c_2$	% im Wasser	% im Äther	$k = \frac{c_1}{c_2}$	$\frac{\Delta k}{\Delta t}$ %
0	0·0089	0·0167	0·0255	34·5	65·5	0·532	
10	0·0127	0·0128	0·0255	49·9	50·1	0·995	0·9
20	0·0165	0·0091	0·0255	64·5	35·5	1·814	1·7
30	0·0196	0·0059	0·0255	76·8	23·2	3·303	3·1
35	0·0207	0·0048	0·0255	81·2	18·8	4·32	4·3

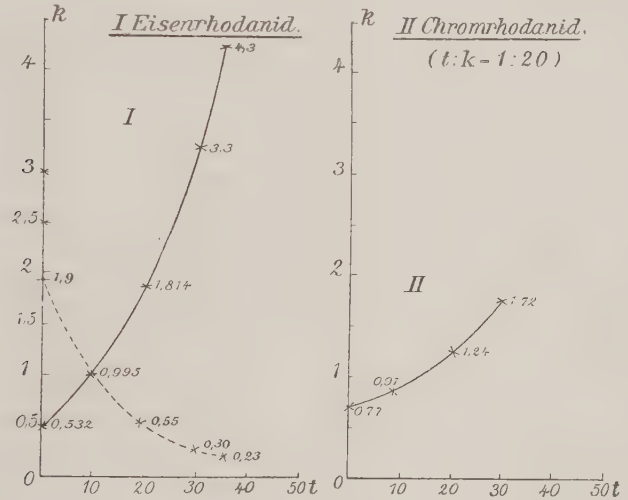


Fig. 6.

Das Eisenrhodanid zeigt ein von allen bisher untersuchten Körpern abweichendes Verhalten, da mit steigender Temperatur mehr in das Wasser übergeht, während die Löslichkeit im Äther sinkt. Diese Erscheinung könnte zwar zum Teil durch eine Änderung in dem ziemlich komplizierten, noch nicht ganz aufgeklärten Gleichgewichtszustande der wässerigen Lösung veranlasst sein, in der sicher hydrolytische Dissociation vorhanden ist[1]), doch ist es kaum wahrscheinlich, dass hierdurch allein die erheblichen Änderungen des Teilungskoëffizienten bedingt sind; denn erstens ist bei der gewählten Konzentration der Grad der Hydrolyse nur gering, und zweitens wird die durch die Temperaturerhöhung bewirkte Zunahme der Hydrolyse mindestens zum Teil dadurch kompensiert, dass andererseits die Konzentration in der Wasserschicht mit der Temperatur zunimmt, wodurch die Hydrolyse zurückgeht.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **27**, 295 (1901).

Die Zunahme des Teilungskoëffizienten ist wohl im wesentlichen durch Verbindungen des Eisenrhodanids mit dem Äther in ätherischer Lösung und deren Zerfall bei zunehmender Temperatur bedingt. Dies wird eine Vermehrung des in Wasser löslichen Teiles zur Folge haben, und damit die umgekehrte Erscheinung hervorrufen, wie sie bei den Aminen vorliegt, wo Temperatursteigerung den in Wasser löslichen Teil verminderte. Da nun bei Hydratbildung — d. i. Existenz von Verbindungen in c_1 — der Teilungskoëffizient anfangs stark, dann immer weniger abnimmt, und schliesslich bei 100°, dem Siedepunkt des Wassers, konstant wird, so wird, wenn Verbindungen mit dem nicht wässerigen Lösungsmittel c_2 vorliegen und mit steigender Temperatur zerfallen, gerade umgekehrt $\frac{c_2}{c_1}$ in derselben Weise abnehmen, $\frac{c_1}{c_2}$ aber erst langsam, dann immer mehr zunehmen, um etwa bei dem Siedepunkt von c_2 — in diesem Falle des Äthers — annähernd das Maximum zu erreichen.

In der That nimmt, wie aus Tabelle 19 zu ersehen ist, $\frac{\Delta k}{\Delta t}$ % in der erwarteten Weise zu; aus der Figur ergiebt sich, dass $\frac{c_1}{c_2}$ (die ausgezogene Linie) stark zunimmt; $\frac{c_2}{c_1}$ (die punktierte Linie) nimmt dagegen in derselben Weise ab, wie $\frac{c_1}{c_2}$ bei den Aminen. Somit wird die Zunahme von k höchst wahrscheinlich im wesentlichen durch den Zerfall von Verbindungen des Eisenrhodanids mit dem Äther $Fe(CNS)_3.(C_4H_{10}O)_x$ in der ätherischen Lösung veranlasst werden.

Chromrhodanid

wurde dargestellt durch Ausäthern einer konzentrierten wässerigen Lösung äquivalenter Mengen Chromalaun und Rhodanammonium. Die Ausführung der Versuche geschah in der üblichen Weise; das Chromrhodanid wurde bestimmt durch Titration des Rhodans mit überschüssiger $^1/_{20}$-norm. Silberlösung und $^1/_{20}$-norm. Rhodanammonium in salpetersaurer Lösung mit Eisenammoniakalaun als Indikator.

Tabelle 20.

Wasser ← Chromrhodanid → Äther. $v = 62$

t	c_1	c_2	$c_1 + c_2$	% im Wasser	% im Äther	$k = \frac{c_1}{c_2}$	$\frac{\Delta k}{\Delta t}$ %
0	0·00707	0·0092	0·01627	42·1	57·9	0·768	
8	0·00773	0·0085	0·01627	47·7	52·3	0·906	1·8
20	0·00893	0·0072	0·01613	55·4	44·6	1·240	2·9
30	0·0102	0·0059	0·01613	63·2	36·8	1·720	5·0

Chromrhodanid verhält sich gemäss der Tabelle 20 genau wie Eisenrhodanid; man wird also auch hier in den ätherischen Lösungen Verbindungen, etwa $Cr(CNS)_3.(C_4H_{10}O)_x$ annehmen müssen.

Auch hier wird die Annahme derartiger Verbindungen, genau wie beim Jod dadurch gestützt, dass ein Unterschied in der Farbe der Eisenrhodanidlösungen besteht — entsprechend der verschiedenen Farbe der Jodlösungen —; die wässerige Lösung ist bekanntlich tief blutrot, die ätherische Lösung dagegen rot-violett, gleich einer Kaliumpermanganatlösung.

Ferrocyanwasserstoffsäureäthylester, welcher mit Krystallchloroform krystallisiert, sollte ebenfalls zwischen Wasser und Chloroform verteilt werden; doch scheiterten die Versuche daran, dass immer ein Teil des Esters in einen flockigen Niederschlag verwandelt wurde.

B. Einfluss der Konzentration auf die Verteilung.

Der Einfluss zunehmender Verdünnung auf die Verteilung und damit auf den Zustand der wässerigen Phase wurde dadurch ermittelt, dass die Teilungskoëffizienten von Lösungen verschiedener Konzentration bei konstanter Temperatur in der üblichen Weise — vermittelst desselben Apparates — bestimmt wurden; die verschiedenen Verdünnungen wurden mit kohlensäurefreiem Wasser hergestellt.

Der vielfach bewiesene Satz, dass das Teilungsverhältnis bei konstanter Temperatur unabhängig von der Konzentration ist, wenn der verteilte Stoff in beiden Lösungsmitteln gleiche Molekulargrösse hat, gilt nach folgenden Versuchen auch für Quecksilberchlorid und Brom, aber bemerkenswerterweise nicht für Jod und die Amine.

Quecksilberchlorid.

Tabelle 21.

Wasser ← Quecksilberchlorid → Toluol. $t = 25°$

v	c_1	c_2	$c_1 + c_2$	% im Wasser	% im Toluol	$k = \frac{c_1}{c_2}$
4	0·2299	0·0201	0·2500	91·96	8·04	11·44
8	0·1149	0·0101	0·1250	91·92	8·08	11·38
16	0·0574	0·0051	0·0625	91·89	8·11	11·32
32	0·0286	0·0026	0·03125	91·56	8·42	10·88
64	0·0143	0·0013	0·01563	91·46	8·54	10·73
					Mittel:	11·20

Der Teilungskoëffizient ist also fast unabhängig von der Konzentration. O. W. Brown[1]) findet etwas grössere Abweichungen und

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 341 (1894).

glaubt, dass dieselben nicht nur durch Fehler bedingt seien, worin ich ihm aber nach obigen Versuchen nicht beistimmen kann.

Brom

verteilt sich nach Roloff[1]) zwischen Wasser und Schwefelkohlenstoff unabhängig von der Konzentration mit konstantem Teilungskoëffizienten, entsprechend dem Umstande, dass es in beiden Lösungsmitteln die Molekulargrösse Br_2 besitzt. Dem gegenüber fand Jakowkin[2]) eine wenn auch nur geringe Veränderlichkeit des Teilungskoëffizienten in demselben System. Nach folgenden Versuchen zeigt das System Wasser ← Brom → Luft Konstanz des Teilungskoëffizienten, in Übereinstimmung mit der Beobachtung Roloffs.

Tabelle 22.

Wasser ← Brom → Luft. $t = 25°$

v	c_1	c_2	% im Wasser	% in der Luft	$k = \frac{c_1}{c_2}$
8·3	0·0546	0·00296	94·86	5·14	18·4
16·2	0·0286	0·00151	95·00	5·00	19·0
32·2	0·0143	0·00076	94·90	5·10	18·9
62·5	0·0073	0·00039	94·80	5·20	18·5

Mittel: $k = 18·7$

Diese Verhältnisse bedeuten also, dass der Zustand einer wässerigen Bromlösung bei konstanter Temperatur von der Verdünnung unabhängig, also stationär ist; Bromwasser enthält vollständig hydratisiertes Brom.

Jod.

Im Gegensatz zum Brom jedoch ist der Teilungskoëffizient zwischen einer braunen und einer violetten Jodlösung stark von der Konzentration abhängig; mit zunehmender Verdünnung geht immer mehr Jod in das Glycerin über.

Tabelle 23.

Glycerin ← Jod → Chloroform. $t = 30°$

v	c_1	c_2	% im Glycerin	% im Chloroform	$k = \frac{c_1}{c_2}$
34·0	0·00782	0·0216	26·5	73·5	0·362
76·0	0·00418	0·00898	31·7	68·3	0·465
162·3	0·00204	0·00412	33·1	66·9	0·495
372·0	0·00097	0·00172	36·0	64·0	0·562

[1]) Journ. Phys. Chim. **2**, 51 (1898).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **18**, 585 (1895).

Diese auffallende Erscheinung kann nur dadurch erklärt werden, dass in derartigen braunen Jodlösungen neben Verbindungen des Jods mit dem Lösungsmittel auch noch freies Jod existiert; diese geringe „Hydratisierungstendenz" des Jods im Vergleich zum Brom findet auch in der bekannten Thatsache ihren Ausdruck, dass zwar Bromhydrat, nicht aber Jodhydrat in fester Form existiert.

Es ist noch darauf aufmerksam zu machen, dass schon Jakowkin[1]) in Gegensatz zu Berthelot und Jungfleisch[2]) eine freilich nur geringe Abhängigkeit des Teilungskoëffizienten des Systems Wasser ← Jod → Schwefelkohlenstoff von der Konzentration konstatierte.

Das Jod steht mit seinem abnormen Verhalten bei der Konzentrationsänderung nicht allein; ebenso, obgleich in geringem Grade, verhalten sich gemäss den folgenden Tabellen die

Amine.

Tabelle 24.

Wasser ← Trimethylamin → Toluol. $t = 25°$

v	c_1	c_2	$c_1 + c_2$	$100x$	% im Wasser	% im Toluol	$k = \frac{c_1(1-x)}{c_2}$
8·5	0·0819	0·0363	0·1182	2·8	69·3	30·7	2·19
17·1	0·0408	0·0177	0·0585	4·2	69·7	30·3	2·21
34·1	0·0206	0·0087	0·0293	5·8	70·2	29·8	2·22
68·1	0·0103	0·0042	0·0145	8·2	70·7	29·3	2·24
142·4	0·00506	0·0013	0·00637	11·5	72·6	27·4	2·34
284·1	0·00263	0·00089	0·00035	15·4	74·8	25·2	2·51
568·2	0·00139	0·00037	0·0018	—	79·1	20·9	—
1042	0·00068	0·00013	0·00096	—	86·7	13·3	—

Tabelle 25.

Wasser ← Triäthylamin → Toluol. $t = 25°$

v	c_1	c_2	$c_1 + c_2$	$100x$	% im Wasser	% im Toluol	$k = \frac{c_1(1-x)}{c_2}$
8·2	0·0154	0·1072	0·1226	18·6	12·5	87·5	0·117
16·6	0·0089	0·052	0·0601	23·5	13·2	86·8	0·132
32·9	0·0052	0·0252	0·0304	29·8	17·0	83·0	0·143
66·2	0·0034	0·0117	0·0151	35·7	22·4	77·6	0·183
131·9	0·0023	0·0052	0·0076	—	30·9	69·1	—
225	0·0018	0·0026	0·0044	—	38·1	61·9	—
521	0·00084	0·0011	0·0019	—	44·7	56·3	—
1060	0·00072	0·0003	0·0010	—	72·0	28·0	—

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 18, 585 (1895).

[2]) Compt. rend. 63, 338 (1869).

Tabelle 26.

Wasser ← Pyridin → Toluol. $t = 25°$

v	c_1	c_2	$c_1 + c_2$	% im Wasser	% im Toluol	$k = \frac{c_1}{c_2}$
6·1	0·0517	0·1129	0·1646	31·4	68·5	0·458
12·2	0·0261	0·0559	0·0820	31·8	68·2	0·466
24·6	0·0132	0·0275	0·0407	32·4	67·6	0·481
48·9	0·0067	0·0137	0·0205	32·9	67·1	0·496
100·6	0·0033	0·0066	0·0099	33·2	66·8	0·551
187·4	0·0019	0·0034	0·0058	35·6	64·5	0·629
365·5	0·0011	0·0017	0·0027	38·6	61·4	0·647
590	0·0007	0·0010	0·0017	41·0	59·0	0·696

Bei allen drei Aminen ist also die Zunahme des Teilungskoëffizienten mit zunehmender Verdünnung zwar nur gering, immerhin aber deutlich bemerkbar; sie übersteigt jedenfalls die Versuchsfehler, kann auch nicht auf den Kohlensäuregehalt des Wassers zurückgeführt werden, zumal die Menge des in Wasser verbleibenden Anteiles mit zunehmender Verdünnung bei den verschiedenen Aminen verschieden und gerade bei dem am wenigsten gegen Kohlensäure empfindlichen Pyridin am grössten ist. Ganz ausgeschlossen ist bei diesem Falle allerdings nicht die Möglichkeit, dass doch eine geringe Menge von Doppelmolekülen in wässeriger Lösung der Amine bei der abnormen Verteilung bei wechselnder Konzentration eine Rolle spielen könnte. Immerhin kann man sagen:

Die Inkonstanz der Verteilung bei wechselnder Konzentration ist beim Jod mit Sicherheit, bei den Aminen wenigstens mit einiger Wahrscheinlichkeit nicht durch wechselnde Molekulargrösse bedingt; also wohl veranlasst durch die mit zunehmender Wassermenge vermehrte Menge von Hydraten, wodurch der nur in Wasser lösliche Anteil und somit auch der Teilungskoëffizient zunimmt.

Eisenrhodanid.

Tabelle 27.

Wasser ← Eisenrhodanid → Äther. $t = 25°$

v	c_1	c_2	$c_1 + c_2$	% im Wasser	% im Äther	$k = \frac{c_1}{c_2}$
32·5	0·0202	0·0108	0·031	65·2	34·8	1·87
65·1	0·0119	0·0034	0·0154	77·8	22·2	3·51
132·8	0·0066	0·00093	0·0075	87·6	12·4	7·07
264·4	0·0035	0·00025	0·0038	93·3	6·7	13·95

Wie sich aus der Tabelle ergiebt, ist hier der Einfluss der Verdünnung ganz ausserordentlich gross. Die Änderung des Teilungskoëffi-

zienten ist sicher in weitgehendem Masse durch die mit zunehmender Verdünnung sehr rasch wachsende Hydrolyse bedingt, wie schon daraus hervorgeht, dass eine wässerige Eisenrhodanidlösung durch viel Wasser — etwa bei v 3000 ganz entfärbt wird. Auch konnte bei der Berechnung von k der dissociierte Anteil nicht in Abzug gebracht werden, da dessen Grösse nicht bekannt ist. Somit kann man aus der obigen Versuchsreihe keine Schlüsse über den Zustand des undissociierten Rhodanids ziehen.

C. Einfluss von Basen, Säuren und Salzen auf die Verteilung.

Hantzsch und Sebaldt haben zuerst am Piperidin die auffallende Thatsache nachgewiesen, dass durch Natron zunächst eine Zurückdrängung der elektrolytischen Dissociation, dann aber durch weiteren Natronzusatz eine fast völlige Verdrängung des Amins aus der wässerigen Schicht stattfindet, während die durch Zusatz von Piperidiniumchlorhydrat bewirkte Verdrängung nur unerheblich ist. Auffallend ist diese Thatsache deshalb, weil gemäss der Theorie bekanntlich der dissociierte Anteil durch Vermehrung jeder der beiden Ionen zurückgedrängt werden sollte.

Ähnliches hat später W. Gaus[1]) für wässeriges Ammoniak durch Messung der Tensionsänderung nach Zusatz von Basen oder Metallsalzen konstatiert: die Alkalien bewirken starke, die Leichtmetallsalze nur geringe Zunahme der Tension, während manche Schwermetallsalze Abnahme der Tension bewirken. Gaus erklärt diese Erscheinungen, zum Teil im Gegensatz zu Hantzsch und Sebaldt, welche aus ihren Beobachtungen auf die Existenz von Aminhydraten schliessen, durch die Annahme, dass durch Natron die Lösungstendenz für Ammoniak vermindert wird, während gewisse Metallsalze zweifellos durch Bildung komplexer Verbindungen die Menge des freien Ammoniaks vermindern.

Es wurde deshalb untersucht, ob ein ähnlicher Einfluss von Elektrolyten auf den Teilungskoëffizienten auch bei anderen Körpern stattfindet; doch konnte bei den gewählten Systemen eine erhebliche Wirkung nicht beobachtet werden. Untersucht wurden das indifferente Äthylencyanid, einige schwache Säuren: Kohlensäure, Blausäure und Essigsäure und die stärker dissociierte Monochloressigsäure.

Die Versuche wurden ganz in der bisherigen Weise ausgeführt.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 236 (1900).

Äthylencyanid.

Der Teilungskoëffizient wird durch Kali, Chlorkalium oder Salzsäure nicht beeinflusst, was ja auch zu erwarten war, da die Konstanz des Teilungskoëffizienten gegen Temperaturänderung auf Abwesenheit erheblicher Hydratbildung schliessen liess.

Tabelle 28.

$t = 20°$ Wasser ← Äthylencyanid → Chloroform. $v = 8$

Zusatz	c_1	c_2	$c_1 + c_2$	$k = \frac{c_1}{c_2}$
1 Mol *KOH*	0·0790	0·0460	0·125	1·71
1 „ *KCl*	0·0788	0·0462	„	1·71
1 „ *HCl*	0·0791	0·0459	„	1·72

Blausäure

verändert ebenfalls durch Salzsäure oder Chlorkalium den Teilungskoëffizienten nicht merklich, wiederum entsprechend der aus der Konstanz des Teilungskoëffizienten gegen Temperaturänderung gefolgerten Abwesenheit von Hydratbildung.

Tabelle 29.

$t = 20°$ Wasser ← Blausäure → Benzol. $v = 13·8$

Zusatz	c_1	c_2	$c_1 + c_2$	$k = \frac{c_1}{c_2}$
1 Mol Salzsäure	0·057	0·0153	0·0724	3·71
1 „ Chlorkalium	0·057	0·0152	0·0722	3·75
—	0·057	0·0154	0·0726	3·72

Essigsäure

verhält sich genau wie Blausäure.

Tabelle 30.

Wasser ← Essigsäure → Äther.

$t = 20°$ $v = 32$.

Zusatz	c_1	c_2	$c_1 + c_2$	$k = \frac{c_1}{c_2}$
1 Mol Chlorkalium	0·0229	0·0081	0·0310	2·81
1 „ Schwefelsäure	0·0230	0·0081	0·0312	2·83
—	0·0231	0·0080	0·0311	2·88

Bei dem

Kohlendioxyd,

welches einen sehr grossen Temperaturkoëffizienten zeigt, wird durch Schwefelsäurezusatz der Teilungskoëffizient nicht verändert.

Tabelle 31.

Wasser ← Kohlendioxyd → Luft.

$t = 20°$

Zusatz	c_1	c_2	$c_1 + c_2$	$k = \frac{c_1}{c_2}$
1 Mol H_2SO_4	0·003517	0·00317	—	1·10
5 „ „	0·00359	0·00339	—	1·06
10 „ „	0·00345	0·00323	—	1·07

Monochloressigsäure,

also eine recht stark dissociierte Säure, wird durch Schwefelsäure in ihrem Dissociationsgrad bis auf Null, nicht aber — wie Piperidin durch Natron — weiter zurückgedrängt; k sinkt dementsprechend von $\frac{c_1}{c_2}$ auf $\frac{c_1(1-x)}{c_2}$, aber nicht weiter, wie sich aus Tabelle 32. und Fig. 9. ergiebt.

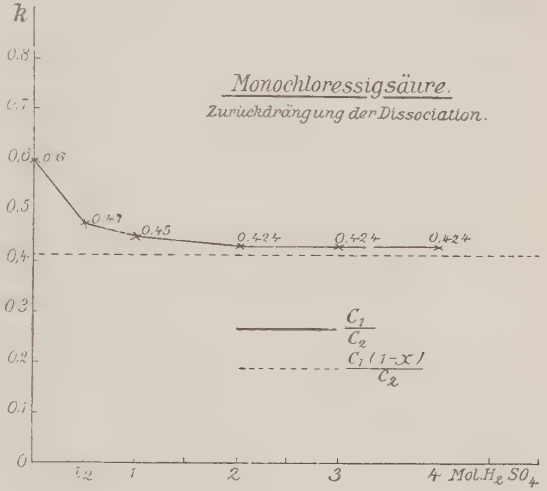


Fig. 7.

Tabelle 32.

$t = 25°$ Wasser ← Monochloressigsäure → Äther. $v = 33·4$

Zusatz	c_1	c_2	$c_1 + c_2$	$k = \frac{c_1}{c_2}$
—	0·0112	0·0187	0·0299	0·599
½ Mol H_2SO_4	0·0095	0·0204	„	0·466
1 „ „	0·0092	0·0207	„	0·445
2 „ „	0·0089	0·0210	„	0·424
3 „ „	0·0089	0·0210	„	0·424
4 „ „	0·0089	0·0210	„	0·424
	$c_1(1-x) = 0·00784$	0·0187	$\frac{c_1(1-x)}{c_2} = 0·419$	

Eisenrhodanid,

welches in wässeriger Lösung bekanntlich merklich hydrolysiert ist, ändert durch Salpetersäurezusatz seinen Teilungskoëffizienten so wenig, als der Zurückdrängung der Hydrolyse entspricht.

$t = 25°$ Wasser ← Eisenrhodanid → Äther. $v = 21{\cdot}3$

Zusatz	c_1	c_2	$c_1 + c_2$	$k = \frac{c_1}{c_2}$
—	0·0283	0·0184	0·0467	1·54
1 Mol HNO_3	0·0279	0·0190	0·0469	1·47
2 „ „	0·0277	0·0192	0·0469	1·44
3 „ „	0·0277	0·0192	0·0469	1·44

Weitere Folgerungen aus diesen Versuchen sind schon im allgemeinen Teil mitgeteilt.

Lebenslauf.

Ich, August Vagt, Sohn des Kaufmanns Johann Vagt und dessen Ehefrau Meta, geb. Wohlberg, bin geboren am 4. April 1878 zu Bremen und bin evangelisch-reformirter Konfession. Ich besuchte das humanistische Gymnasium zu Bremen und verliess es mit dem Zeugnis für Prima, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Nachdem ich vier Semester an der Königlichen Technischen Hochschule zu Hannover zugebracht und daselbst das Verbandsexamen für Chemiker bestanden hatte, siedelte ich an die Universität Würzburg über, um dort meine Studien zu vollenden. Daselbst arbeitete ich unter der Leitung des Herrn Prof. Dr. A. Hantzsch.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen, resp. Praktika der Herren Professoren Dr. Behrend, Dr. Dieterici, Dr. Eschweiler, Dr. Heim, Dr. Kiepert, Dr. Ost, Dr. Rinne, Dr. Seubert, Dr. Troske zu Hannover, sowie diejenigen der Herren Professoren Dr. Beckenkamp, Dr. Hantzsch, Dr. Ley, Dr. Marbe, Dr. Dr. Regel, Röntgen, Dr. Tafel, Dr. Wien zu Würzburg.

Allen meinen sehr verehrten Lehrern sage ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank.

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.